Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami

Materiał dotyczący regulacji oraz wymagań w zakresie bilansowania emisji Niemetanowych Lotnych Związków Organicznych (NMLZO)

Warszawa, grudzień 2015

Opracowanie: **Zespół Zarządzania Krajową Bazą KOBiZE**

kontakt:
Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami
ul. Chmielna 132/134

00-805 Warszawa

W przypadku wątpliwości co do zawartości materiału wszelkie uwagi i pytania należy kierować na adres poczty elektronicznej *pomoc.kb@kobize.pl*.

Działalność KOBiZE jest finansowana ze środków
Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej

Niniejszy dokument może być wykorzystywany, kopiowany i rozpowszechniany - w całości lub w części – wyłącznie w celach niekomercyjnych i ze wskazaniem źródła pochodzenia

Spis treści

1. Wykaz aktów prawnych 4

2. Definicja lotnych związków organicznych (LZO) 6

3. Kwalifikacja substancji do grupy NMLZO 8

4. Źródła emisji LZO 10

5. Regulacje prawne dotyczące emisji LZO 10

5.1. Pozwolenia w zakresie emisji do powietrza 10

5.2. Standardy emisyjne 11

5.3. Normowanie zawartości LZO w farbach i lakierach oraz mieszaninach do odnawiania pojazdów 14

5.4. Pomiary emisji 14

5.4.1. Pomiary emisji LZO z procesów z użyciem rozpuszczalników organicznych 14

5.4.2. Pomiary emisji całkowitego węgla organicznego (TOC) z procesów spalania lub współspalania odpadów 16

5.5. Rozporządzenie E-PRTR 17

5.6. LZO a opłaty za korzystanie ze środowiska 17

6. Bilansowanie emisji LZO 18

6.1. Metody bilansowania emisji LZO 18

6.2. Ustalanie wielkości emisji LZO na podstawie kart charakterystyk 20

6.3. Ustalanie wielkości emisji LZO na podstawie pomiarów stężenia całkowitego węgla organicznego 22

6.4. Ustalanie wielkości emisji LZO na podstawie stężeń indywidualnych LZO 25

Załącznik nr 1 - Lista niektórych NMLZO 28

Załącznik nr 2 - Techniki redukcji emisji LZO 42

1. WYKAZ AKTÓW PRAWNYCH

1. *Konwencja Genewska* – konwencja w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości sporządzona w Genewie dnia 13 listopada 1979 r. (tekst ratyfikowanej Konwencji ogłoszony w Dz. U. z 1985 r. Nr 60, poz. 311, z późn. zm.);
2. *Protokół do Konwencji Genewskiej dotyczący kontroli emisji lotnych związków organicznych lub ich transgranicznego przemieszczania* – protokół do Konwencji z 1979 r. w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości z 1991 r. (niepodpisany);
3. *Dyrektywa 1999/13/WE* – dyrektywa Rady 1999/13/WE z dnia 11 marca 1999 r. w sprawie ograniczenia emisji lotnych związków organicznych spowodowanej użyciem organicznych rozpuszczalników podczas niektórych czynności i w niektórych urządzeniach (Dz. Urz. WE L 85 z 29.03.1999, str. 1, z późn. zm.; Dz. Urz. UE Polskie wydanie specjalne, rozdz. 15, t. 4, str. 118);
4. *Dyrektywa 1999/45/WE – d*yrektywa 1999/45/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 maja 1999 r. w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych Państw Członkowskich odnoszących się do klasyfikacji, pakowania i etykietowania preparatów niebezpiecznych (Dz. Urz. UE L 200 z 30.07.1999, str. 1, Dz. Urz. UE Polskie wydanie specjalne, rozdz. 13, t. 24, str. 109);
5. *Dyrektywa 2001/81/WE* – dyrektywa 2001/81/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2001 r. w sprawie krajowych poziomów emisji dla niektórych zanieczyszczeń powietrza (Dz. Urz. UE L 309 z 27.11.2001, str. 22; Dz. Urz. UE Polskie wydanie specjalne, rozdz. 15, t. 6, str. 320);
6. *Dyrektywa 2004/42/WE* – dyrektywa 2004/42/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie ograniczeń emisji lotnych związków organicznych w wyniku stosowania rozpuszczalników organicznych w niektórych farbach i lakierach oraz produktach do odnawiania pojazdów, a także zmieniająca dyrektywę 1999/13/WE (Dz. Urz. UE L 143 z 30.04.2004, str. 87, z późn. zm.; Dz. Urz. UE Polskie wydanie specjalne, rozdz. 15, t. 8, str. 376);
7. *Dyrektywa 2010/75/UE* – dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych – zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola (Dz. U. UE L 334 z 17.12.2010 str. 17);
8. *Rozporządzenie 166/2006* – rozporządzenie (WE) nr 166/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 stycznia 2006 r. w sprawie ustanowienia Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń i zmieniające dyrektywę Rady 91/689/EWG i 96/61/WE (Dz. Urz. UE L 33 z 04.02.2006, str. 1);
9. *Rozporządzenie REACH* – rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia

Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE (Dz. Urz. UE L 396 z 30.12.2006, str. 1, z późn. zm.);

10. *Ustawa - Prawo ochrony środowiska* – ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. – Prawo ochrony środowiska (Dz. U. z 2013 r. poz. 1232, z późn. zm.);
11. *Ustawa o systemie zarządzania emisjami* – ustawa z dnia 17 lipca 2009 r. o systemie zarządzania emisjami gazów cieplarnianych i innych substancji (Dz. U. z 2013 r. poz. 1107, z późn. zm.);
12. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 sierpnia 2014 r.* – rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 sierpnia 2014 r. w sprawie rodzajów instalacji mogących powodować znaczne zanieczyszczenie poszczególnych elementów przyrodniczych albo środowiska jako całości (Dz. U. 2014 r. poz. 1169);
13. *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 stycznia 2007 r.* – rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 stycznia 2007 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących ograniczenia emisji lotnych związków organicznych powstających w wyniku wykorzystywania rozpuszczalników organicznych w niektórych farbach i lakierach oraz w mieszaninach do odnawiania pojazdów (Dz. U. z 2013 r. poz. 1569);
14. *Rozporządzenie w sprawie opłat za korzystanie ze środowiska* – rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 12 października 2015 r. w sprawie opłat za korzystanie ze środowiska (Dz. U. z 2015 r. poz. 1875);
15. *Rozporządzenie w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji* – rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 października 20014 r. w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji oraz pomiarów ilości pobieranej wody (Dz. U. z 2014 r. poz. 1542);
16. *Rozporządzenie w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu* – rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 26 stycznia 2010 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. Nr 16, poz. 87);
17. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 2 lipca 2010 r*. – rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 2 lipca 2010 r. w sprawie przypadków, w których wprowadzanie gazów lub pyłów do powietrza z instalacji nie wymaga pozwolenia (Dz. U. Nr 130, poz. 881);
18. *Rozporządzenie w sprawie standardów emisyjnych z instalacji* – rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2014 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów (Dz. U. z 2014 r. poz. 1546).

2. DEFINICJA LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH (LZO)

Lotne związki organiczne (LZO) to duża grupa substancji organicznych, które jeśli znajdą się w powietrzu, powodują szereg negatywnych oddziaływań na środowisko i zdrowie ludzi. LZO przypisuje się znaczący udział w kształtowaniu poziomów stężeń ozonu w powietrzu atmosferycznym.

Dotychczas nie została przyjęta jednolita definicja LZO. Różne źródła, na podstawie różnych kryteriów, definiują związki zaliczane do tej grupy. Poniżej przedstawiono definicje LZO stosowane w prawie międzynarodowym.

Dyrektywa 2010/75/UE [7], a wcześniej *dyrektywa 1999/13/WE*[1] [3] transponowana *rozporządzeniem w sprawie standardów emisyjnych z instalacji* [18], **definiuje LZO jako każdy związek organiczny oraz frakcję kreozotu, które w temperaturze 293,15 K mają prężność par nie mniejszą niż 0,01 kPa, względnie posiadające analogiczną lotność w szczególnych warunkach użytkowania.** Przy czym związek organiczny oznacza każdy związek zawierający co najmniej pierwiastek węgla i jeden lub większą ilość pierwiastków wodoru, halogenów, tlenu, siarki, fosforu, krzemu lub azotu, z wyjątkiem tlenków węgla i węglanów lub dwuwęglanów nieorganicznych.

W kolejnej, opublikowanej w 2004 roku *dyrektywie 2004/42/WE* [6], Komisja Europejska zastosowała inną definicję opartą na odmiennym kryterium kwalifikacji substancji do grupy LZO. Według *dyrektywy 2004/42/WE* [6] **LZO to jakikolwiek związek organiczny o początkowej temperaturze wrzenia mniejszej lub równej 250°C mierzonej pod standardowym ciśnieniem 101,3 kPa.** Wymagania tej dyrektywy zostały przeniesione do *rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 16 stycznia 2007 r.* [13].

W *dyrektywie 2001/81/WE* [5], została przyjęta definicja niemetanowych lotnych związków organicznych (NMLZO), w oparciu o definicję zawartą w *Protokole do Konwencji Genewskiej dotyczącym kontroli emisji lotnych związków organicznych lub ich transgranicznego przemieszczania* [2]. W tym przypadku NMLZO zostały zdefiniowane jako wszystkie związki organiczne powstałe w wyniku działalności człowieka, poza metanem, wykazujące zdolność wytwarzania fotochemicznych utleniaczy w reakcji z tlenkami azotu w obecności światła słonecznego.

Przytoczone wyżej definicje stosują rożne kryteria kwalifikacji substancji do tej grupy, co może powodować problemy z jednoznacznym zakwalifikowaniem poszczególnych substancji do grupy LZO.

Załącznik do *ustawy o systemie zarządzania emisjami* [11] zawiera listę substancji objętych raportowaniem, wśród których znajdują się następujące substancje zaliczane do LZO:

1) metan (lp. 2 w załączniku do *ustawy o systemie zarządzania emisjami*),

[1] *Dyrektywa 2010/75/UE* nie wprowadza zmian w definicjach: lotny związek organiczny i związek organiczny.

2) niemetanowe lotne związki organiczne – NMLZO (lp. 47 w załączniku do *ustawy o systemie zarządzania emisjami*),
3) substancje należące do NMLZO, wymienione na oddzielnych pozycjach:
   a) fluorowęglowodory (HFCs) (lp. 6 w załączniku do *ustawy o systemie zarządzania emisjami*),
   b) perfluorowęglowodory (PFCs) (lp. 7 w załączniku do *ustawy o systemie zarządzania emisjami*),
   c) akrylonitryl (lp. 8 w załączniku do *ustawy o systemie zarządzania emisjami*),
   d) benzen (lp. 14 w załączniku do *ustawy o systemie zarządzania emisjami*),
   e) chlorek winylu (lp. 21 w załączniku do *ustawy o systemie zarządzania emisjami*),
   f) chlorofluorowęglowodory (CFCs) (lp. 22 w załączniku do *ustawy o systemie zarządzania emisjami*),
   g) dichlorometan (DCM) (lp. 28 w załączniku do *ustawy o systemie zarządzania emisjami*),
   h) halony (lp. 34 w załączniku do *ustawy o systemie zarządzania emisjami*),
   i) tetrachloroetylen (PER) (lp. 61 w załączniku do *ustawy o systemie zarządzania emisjami*),
   j) tetrachlorometan (TCM) (lp. 62 w załączniku do *ustawy o systemie zarządzania emisjami*),
   k) tlenek etylenu (lp. 63 w załączniku do *ustawy o systemie zarządzania emisjami*),
   l) trichlorobenzeny (wszystkie trzy izomery) [TCB] (lp. 68 w załączniku do *ustawy o systemie zarządzania emisjami*):
      - ✓ 1,2,3-trichlorobenzen (CAS 87-61-6),
      - ✓ 1,2,4-trichlorobenzen (CAS 120-82-1) ,
      - ✓ 1,3,5-trichlorobenzen (CAS 108-70-3),
   m) trichloroetylen (lp. 69 w załączniku do *ustawy o systemie zarządzania emisjami*),
   n) trichlorometan (lp. 70 w załączniku do *ustawy o systemie zarządzania emisjami*),
   o) 1,1,1,-trichloroetan (lp. 75 w załączniku do *ustawy o systemie zarządzania emisjami*),
   p) 1,1,2,2-tetrachloroetan (lp. 76 w załączniku do *ustawy o systemie zarządzania emisjami*),
   q) 1,2-dichloroetan (lp. 77 w załączniku do *ustawy o systemie zarządzania emisjami*).

Zgodnie ze zmianami wprowadzonymi we wrześniu 2015 r. do *ustawy o systemie zarządzania emisjami* [11] zmieniła się dotychczasowa zasada wykazywania sumy emisji wszystkich związków należących do niemetanowych lotnych związków organicznych wykazywanych w pozycji 47 - Niemetanowe lotne związki organiczne (NMLZO) wykazu gazów cieplarnianych i innych substancji. W tej pozycji, począwszy od raportu za rok 2015, należy wykazywać sumę emisji NMLZO z wyłączeniem substancji raportowanych na oddzielnych pozycjach listy. NMLZO wymienione na oddzielnych pozycjach wykazu gazów cieplarnianych i innych substancji, które nie mają być raportowane jako suma NMLZO w pozycji 47 wykazu, zostały wymienione powyżej w punkcie 3) litery a)-q) i dodatkowo w tabeli załącznika nr 1 zostały wyróżnione kolorem zielonym [●].

W funkcjonującym w Polsce, w oparciu o przepisy *ustawy – Prawo ochrony środowiska* [10], systemie opłat za korzystanie ze środowiska nie ma wyodrębnionej grupy NMLZO. Zanieczyszczenia z tej grupy mogą być przyporządkowane do różnych pozycji z załącznika nr 1 do *rozporządzenia w sprawie opłat za korzystanie ze środowiska* [14], m.in. alkoholi alifatycznych i ich pochodnych, alkoholi pierścieniowych, aromatycznych i ich pochodnych czy węglowodorów pierścieniowych, aromatycznych i ich pochodnych (patrz pkt 5.6. opracowania).

W związku z tym podmioty, które składają raport do Krajowej bazy o emisjach gazów cieplarnianych i innych substancji, muszą przeanalizować czy substancje wprowadzane do powietrza z instalacji eksploatowanych przez te podmioty będą kwalifikować się do grupy NMLZO.

Z informacji napływających od podmiotów korzystających ze środowiska wynika, że ustalenie wielkości emisji LZO stanowi problem, w związku z czym Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBiZE) zdecydował się na przygotowanie materiału, który powinien być pomocny przy bilansowaniu emisji LZO.

3. KWALIFIKACJA SUBSTANCJI DO GRUPY NMLZO.

Mając na względzie problemy podmiotów z zakwalifikowaniem substancji wprowadzanych do powietrza do grupy NMLZO, KOBiZE podjął się identyfikacji jak największej liczby substancji należących do tej grupy. Zdecydowano, opierając się m.in. na interpretacji Komisji Europejskiej, że najbardziej uniwersalnym kryterium kwalifikacji poszczególnych substancji do grupy LZO jest kryterium prężności pary (ang. vapour pressure) związku organicznego - nie mniejszej niż 0,01 kPa w temp. 20°C. W przypadku niektórych substancji posłużono się także kryterium kwalifikacji opartym na początkowej temperaturze wrzenia, która pod standardowym ciśnieniem 101,3 kPa dla LZO jest mniejsza lub równa 250°C. W wyniku prac sprawdzono parametry prężności pary dla wielu związków organicznych, a także początkową temperaturę wrzenia związków, dla których nie udało się ustalić prężności pary i zidentyfikowano 376 substancji należących do NMLZO. Analizie poddano substancje:

- ✓ dla których określone są wartości odniesienia – w *rozporządzeniu w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu* [16],
- ✓ najczęściej przedkładane przez podmioty korzystające ze środowiska w wykazach zawierających informacje i dane o zakresie korzystania ze środowiska i o wysokości należnych opłat (wykazach opłatowych), o których mowa w art. 286 ust. 1 *ustawy – Prawo ochrony środowiska* [11].

Zestawienie powstało na podstawie dostępnych informacji, w tym m.in. kart charakterystyk analizowanych substancji. Lista zidentyfikowanych przez KOBiZE NMLZO znajduje się w załączniku nr 1 do niniejszego materiału. **Lista ta nie jest zamknięta**. W miarę potrzeb materiał będzie aktualizowany.

W przypadku, gdy nie są dostępne informacje m.in. o prężności pary w tej temperaturze można skorzystać z równania Antoine'a, które pozwala na obliczenie prężności pary określonej substancji w szukanej temperaturze, w tym wypadku w 20°C.

Równanie Antoine'a opisuje związek pomiędzy ciśnieniem pary i temperaturą. Równanie to posiada trzy stałe A, B i C, których wartości są inne dla poszczególnych substancji. Wartości stałych zależą od jednostek ciśnienia i temperatury. Przy stosowaniu tego równania należy zawsze sprawdzać te elementy.

Wzór Antoine'a na określenie prężności pary dla określonej temperatury jest następujący:

$$\mathbf{log(P) = A - \frac{B}{C+T}}$$

gdzie:
P – prężność pary [Pa lub mmHg]
T – temperatura [K lub °C]
A, B, C - współczynniki równania Antoine'a dla danej substancji (dostępne m.in. pod adresem http://www.scribd.com/doc/22857803/Antoine-Coefficient-Table-Scribd-4787907-MT03).

Poniżej przedstawiono przykład sprawdzenia prężności pary dla etanolu na podstawie równania Antoine'a.

Tabela nr 1. Zestawienia współczynników dla etanolu wraz z zakresem temperatur do jakiego się odnoszą.

Substancja	***A***	***B***	***C***	***T min. [°C]***	***T max [°C]***
Etanol	*8.20417*	*1642.89*	*230.300*	*-57*	*80*

W przypadku, gdy wartości współczynników podane są dla przedziału temperatur określonego w stopniach Celsjusza (°C) otrzymujemy prężność pary w milimetrach słupa rtęci (mmHg). Natomiast w przypadku, gdy wartości współczynników podane są dla przedziału temperatur określonego w Kelwinach (K) otrzymujemy prężność pary w Paskalach (Pa).

W tym przypadku prężność pary (P) dla etanolu podana jest w mmHg.

Należy pamiętać, że 1 mmHg ≈ 133 Pa.

Analizę należy rozpocząć od sprawdzenia zakresu temperatur, dla których podane są wartości stałe A, B i C - czy obejmują wymaganą temperaturę 20°C. Następnie należy uwzględnić poszczególne składowe i określić prężność pary.

Po przekształceniu wzoru, prężność pary określa się z zależności:

$$\mathbf{P = 10^{A - \frac{B}{C+T}}}$$

po podstawieniu danych dla etanolu:

$$P = 10^{8,20417 - \frac{1642,89}{230,300+20}}$$

Wynik tego działania określa prężność pary dla etanolu w temp. 20°C, która wynosi 43,7 mmHg co odpowiada wielkości 5,82 kPa.

Porównując uzyskany wynik 5,82 kPa z kryterium 0,01 kPa możemy stwierdzić, że etanol jest LZO.

W przypadku mieszanin, dla których sporządzone zostały karty charakterystyk, należy przeanalizować pod kątem prężności pary poszczególne substancje wchodzące w skład tych mieszanin.

4. ŹRÓDŁA EMISJI LZO

Emisja LZO może pochodzić ze źródeł naturalnych, takich jak procesy wegetacyjne niektórych organizmów, procesy asymilacyjne, pożary lasów, wybuchy wulkanów i gejzerów, jak również ze źródeł antropogenicznych, którymi są głównie procesy prowadzone z zastosowaniem rozpuszczalników, w skład których wchodzą LZO.

W 2010 r. udział poszczególnych sektorów w krajowej emisji NMLZO pochodzenia antropogenicznego, według prowadzonej przez KOBiZE krajowej inwentaryzacji emisji, wyglądał następująco:

- ✓ zastosowanie rozpuszczalników i innych produktów - 31,77%,
- ✓ transport drogowy - 24,11%,
- ✓ procesy spalania poza przemysłem w sektorze komunalno-bytowym - 18,83%,
- ✓ procesy produkcyjne - 10,39%,
- ✓ wydobycie i dystrybucja paliw kopalnych - 5,60%,
- ✓ inne pojazdy i urządzenia, w tym koleje, żegluga, transport powietrzny - 5,05%,
- ✓ procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii - 2,76%,
- ✓ procesy spalania w przemyśle - 1,08%.

5. REGULACJE PRAWNE DOTYCZĄCE EMISJI LZO

5.1. Pozwolenia w zakresie emisji do powietrza

Zgodnie z przepisami *ustawy - Prawo ochrony środowiska* [10] eksploatacja instalacji jest dozwolona po uzyskaniu pozwolenia, jeżeli jest ono wymagane. Warunki emisji do powietrza mogą być uregulowane w pozwoleniu zintegrowanym lub pozwoleniu na wprowadzanie gazów lub pyłów do powietrza, w zależności od rodzaju i wielkości instalacji.

Rodzaje instalacji wymagających pozwolenia zintegrowanego zostały określone w *rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 27 sierpnia 2014 r.*[12]

Pozwolenie na wprowadzanie do powietrza gazów lub pyłów z instalacji nie jest wymagane, jeżeli prowadzący instalację obowiązany jest uzyskać pozwolenie zintegrowane oraz w przypadkach, które są wymienione w *rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 2 lipca 2010 r.* [17]. W załączniku do rozporządzenia wymienione są rodzaje instalacji, z których wprowadzanie gazów lub pyłów do powietrza nie wymaga pozwolenia, z uwzględnieniem skali działalności prowadzonej w instalacjach np. instalacje do powlekania, do których nie stosuje się przepisów dotyczących standardów emisyjnych i w których zużywa się mniej niż jedną tonę powłok w ciągu roku.
Pozwolenia nie wymaga także wprowadzanie gazów lub pyłów do powietrza w sposób niezorganizowany lub za pośrednictwem wentylacji grawitacyjnej w przypadkach, w których nie stosuje się przepisów w sprawie standardów emisyjnych [18], a także gdy żadna z substancji nie jest objęta poziomami dopuszczalnymi lub wartościami odniesienia w powietrzu, co wynika § 1 ust. 2 tego rozporządzenia.
Ponadto, w myśl ogólnej zasady zawartej w § 1 ust. 3, pozwolenia nie wymaga wprowadzanie gazów lub pyłów do powietrza z innych rodzajów instalacji niż określone w ust. 1 lub 2, w przypadku gdy żadna z substancji wprowadzanych do powietrza ze wszystkich tych rodzajów instalacji położonych na terenie jednego zakładu, nie powoduje przekroczenia 10% dopuszczalnych poziomów substancji w powietrzu albo 10% wartości odniesienia, uśrednionych dla 1 godziny. Zasada ta dotyczy tylko tych instalacji, do których nie stosuje się przepisów w sprawie standardów emisyjnych [18].

W związku z powyższymi regulacjami, eksploatacja instalacji istotnych ze względu na emisje NMLZO w większości wymaga uzyskania właściwego pozwolenia, w którym określane są m.in. wielkości dopuszczalnej emisji w warunkach normalnego funkcjonowania instalacji. Wielkości dopuszczalnej emisji dla instalacji, do których stosuje się przepisy *rozporządzenia w sprawie standardów emisyjnych z instalacji* [18], ustalane są na podstawie tych standardów. Dla pozostałych instalacji, w razie braku standardów emisyjnych i dopuszczalnych poziomów substancji w powietrzu, ilości gazów lub pyłów dopuszczonych do wprowadzenia do powietrza ustala się na poziomie niepowodującym przekroczeń wartości odniesienia substancji w powietrzu określonych w *rozporządzeniu w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu* [16].

5.2. Standardy emisyjne

Przepisy rozdziału 6 *rozporządzenia w sprawie standardów emisyjnych z instalacji* [18] odnoszą się do instalacji, w których stosowane są rozpuszczalniki organiczne. Przepisy te mają zastosowanie wyłącznie dla instalacji, w których prowadzone są następujące procesy:

- ✓ nakładanie spoiwa,
- ✓ powlekanie,
- ✓ czyszczenie,
- ✓ drukarstwo (fleksografia, gorący offset rotacyjny, rotograwiura, sitodruk rotacyjny),
- ✓ produkcja obuwia,

- ✓ produkcja preparatów powlekających,
- ✓ produkcja lakierów,
- ✓ produkcja farb drukarskich,
- ✓ produkcja spoiw,
- ✓ produkcja farmaceutyków,
- ✓ przeróbka gumy,
- ✓ wytłaczanie oleju roślinnego i tłuszczu zwierzęcego,
- ✓ impregnowanie drewna,
- ✓ laminowanie drewna i tworzyw sztucznych,
- ✓ wytwarzanie mieszanin powlekających, lakierów, farb drukarskich, spoiw, przeróbka gumy,
- ✓ wytwarzanie produktów farmaceutycznych,
- ✓ powlekanie samochodów osobowych, ciężarowych, dostawczych, autobusów

- i których łączna zdolność produkcyjna wymaga dla danego procesu zużycia LZO w ilości większej od określonych wartości progowych. Jedynie w przypadku procesu czyszczenia na sucho mebli, odzieży i innych podobnych produktów, z wyjątkiem ręcznego usuwania plam i zabrudzeń, nie jest podana wartość progowa i w związku z tym, w każdym przypadku instalacja, w której prowadzony jest ten proces objęta jest standardami emisyjnymi.

W celu przesądzenia, czy dla instalacji, w której prowadzi się wymieniony w rozporządzeniu proces stosuje się jego przepisy, niezbędne jest ustalenie zużycia LZO, wyrażonego w Mg/rok. Przez zużycie LZO rozumie się wsad LZO w okresie roku, pomniejszony o masę LZO, które zostały w tym okresie odzyskane, w celu ich wtórnego wykorzystania. Zgodnie z § 28 pkt 9 *rozporządzenia w sprawie standardów emisyjnych* [18] jako wkład LZO należy rozumieć masę LZO, którą wprowadzono do instalacji po raz pierwszy w okresie roku, powiększoną o masę LZO odzyskanych i ponownie wprowadzonych do instalacji w okresie tego roku.

W załączniku nr 10 do *rozporządzenia w sprawie standardów emisyjnych z instalacji* [18] zostały określone standardy emisyjne LZO dla poszczególnych rodzajów procesów.

Standardy emisyjne LZO dla instalacji zostały określone w zależności od rodzaju instalacji, oraz od sposobu wprowadzania LZO do powietrza oraz wyrażone jako:

- ✓ stężenie LZO w gazach odlotowych w przeliczeniu na całkowity węgiel organiczny (standard emisyjny - S1 [mg/m^3]) – dla LZO wprowadzanych do powietrza w sposób zorganizowany;
- ✓ procent wsadu LZO (standard emisyjny - S2, S3, S5 [%]) - dla LZO wprowadzanych do powietrza w sposób niezorganizowany i zorganizowany;
- ✓ stosunek masy LZO do jednostki produktu lub surowca (standard emisyjny - S4 [np. g/kg produktu; kg/m^3 produktu; g/m^2 produktu; kg/Mg surowca]) – dla LZO wprowadzanych do powietrza w sposób zorganizowany i niezorganizowany.

Dotrzymanie standardów emisyjnych sprawdza się na podstawie pomiarów wielkości emisji LZO i rocznego bilansu masy LZO, stosując wzory podane w § 31 niniejszego rozporządzenia. Sprawdzenia dotrzymywania standardów emisyjnych dokonuje się w terminie 2 miesięcy od zakończenia roku objętego bilansem. Przez rok rozumie się rok kalendarzowy lub inny okres obejmujący kolejno po sobie następujących 12 miesięcy. O każdym przypadku niedotrzymania standardów informuje się niezwłocznie organ ochrony środowiska właściwy do wydania pozwolenia na wprowadzanie gazów lub pyłów do powietrza albo pozwolenia zintegrowanego, przedkładając roczny bilans masy LZO.

Rozporządzenie w sprawie standardów emisyjnych z instalacji [18] w § 34 wprowadza także rozwiązanie alternatywne w stosunku do dotrzymywania standardów emisyjnych. Podmiot prowadzący instalację, dla której nie są dotrzymywane standardy emisyjne, może wypełnić zobowiązania poprzez spełnienie warunku planu obniżenia emisji sformułowanego w załączniku nr 11 do rozporządzenia lub poprzez opracowanie indywidualnego planu obniżenia emisji, którego realizacja zapewni spełnienie warunku obniżenia emisji równoważnego temu, który zostałby osiągnięty przy zastosowaniu standardów emisyjnych.

Przewidziane w § 34 rozporządzenia odstępstwa od dotrzymania standardów emisyjnych LZO nie mają zastosowania do LZO określonych w przepisach wydanych na podstawie wymagań dotyczących substancji chemicznych i ich mieszanin, jako substancje:

1. rakotwórcze, mutagenne lub działające szkodliwie na rozrodczość i które mają przypisane zwroty lub które powinny być oznaczone zwrotami wskazującymi rodzaj zagrożenia: H340, H350, H350i, H360D lub H360F, a do 31 maja 2015 r. także zwrotami: R45R45 (substancja może powodować raka), R46 (substancja może powodować dziedziczne wady genetyczne), R49 (substancja może powodować raka w następstwie narażenia drogą oddechową), R60 (może upośledzać płodność) lub R61 (może działać na dziecko w łonie matki);
2. chlorowcowane LZO, które maja przypisane zwroty, lub które powinny być oznaczone zwrotami wskazującymi zagrożenia: H341 lub H351, a do 31 maja 2015 r. także zwrotami: R40 (ograniczone dowody działania rakotwórczego) lub R68 (ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia).

Użytkownicy instalacji objętych planem obniżenia emisji, w terminie 2 miesięcy od zakończenia każdego roku objętego planem obniżenia emisji, zobowiązani są do przedkładania:

- ✓ organowi ochrony środowiska właściwemu do wydania pozwolenia na wprowadzanie gazów lub pyłów do powietrza albo pozwolenia zintegrowanego i

sprawozdania dotyczącego poprzedniego roku, zawierającego sprawdzenie spełnienia warunku obniżenia emisji albo rozliczenia indywidualnych planów obniżenia emisji.

W załączniku nr 7 i 8 do *rozporządzenia w sprawie standardów emisyjnych z instalacji* [18] zostały określone standardy emisyjne dla instalacji spalania i współspalania odpadów. Wśród normowanych wielkości zostały ujęte substancje organiczne w postaci gazów i par wyrażone

jako całkowity węgiel organiczny (total organic carbon – TOC). Poprzez tę wielkość normowane są również emisje LZO. Jednak pomiar całkowitego węgla organicznego obejmuje emisje wszystkich substancji organicznych, w tym LZO stanowiących tylko jego część.

5.3. Normowanie zawartości LZO w farbach i lakierach oraz mieszaninach do odnawiania pojazdów

W celu ograniczania emisji LZO wprowadzono przepisy normujące maksymalną zawartość LZO w produktach takich jak farby i lakiery oraz mieszaniny do odnawiania pojazdów. Obowiązki w tym zakresie zawarte są w *rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 16 stycznia 2007 r.* [13]. Załącznik do ww. rozporządzenia określa dopuszczalne wartości maksymalnej zawartości LZO w farbach i lakierach oraz w mieszaninach do odnawiania pojazdów, a także terminy obowiązywania tych wartości.

Nie ma obowiązku dotrzymywania dopuszczalnych wartości maksymalnej zawartości LZO w produktach (farby, lakiery, mieszaniny do odnawiania pojazdów) stosowanych wyłącznie w instalacjach, w których wykorzystywane są rozpuszczalniki organiczne i do których stosuje się wymagania *rozporządzenia w sprawie standardów emisyjnych z instalacji* [18].

Zgodnie z *rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 16 stycznia 2007 r.* [13] zawartość LZO w produktach, wyrażona w gramach LZO na litr produktu gotowego do użytku (g/l), należy podawać zgodnie z metodami badań określonymi w normie PN-EN ISO 11890-2:2007 *(Farby i lakiery – Oznaczanie zawartości lotnych związków organicznych (VOC). Część 2: Metoda chromatografii gazowej)* oraz normie PN-EN ISO 11890-1:2008 *(Farby i lakiery – Oznaczanie zawartości lotnych związków organicznych (VOC). Część 1: Metoda różnicowa)*, a w przypadku obecności rozcieńczalników reaktywnych zgodnie z normą ASTM D 2369 *(Oznaczanie zawartości LZO w farbach i produktach pokrewnych).*

Zgodnie z tymi przepisami masa LZO w danym produkcie, która reaguje chemicznie podczas schnięcia wbudowując się w powłokę, nie jest częścią zawartości LZO.

W przypadku produktów, które wymagają w celu uzyskania produktu gotowego do użytku dodania co najmniej jednego rozpuszczalnika lub innego składnika zawierającego rozpuszczalniki, wartości dopuszczalne podane w załączniku odnoszą się do zawartości LZO w produkcie gotowym do użytku.

Producent zamieszcza na etykietach produktów, przed wprowadzeniem ich do obrotu, informację o:

- ✓ produkcie i dopuszczalnej zawartości LZO [g/l], określonej zgodnie z załącznikiem do rozporządzenia;
- ✓ maksymalnej zawartości LZO [g/l], w produkcie gotowym do użytku.

5.4. Pomiary emisji

5.4.1. Pomiary emisji LZO z procesów z użyciem rozpuszczalników organicznych

Zgodnie z § 7 ust. 1 *rozporządzenia w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji* [15], ciągłe lub okresowe pomiary emisji LZO prowadzi się dla instalacji, w których stosowane są rozpuszczalniki organiczne, do których stosuje się przepisy *rozporządzenia w sprawie standardów emisyjnych z instalacji* [18], jeżeli spełnienie wymagań wynikających z tych przepisów wymaga stosowania urządzeń ograniczających wielkość emisji LZO.

Stosowane techniki redukcji emisji zostały przedstawione w załączniku nr 2 do niniejszego opracowania.

Ciągłe pomiary wykonuje się, jeżeli z jednego komina są wprowadzane LZO w ilości nie mniejszej niż średnio 10 kg/h w przeliczeniu na emisję całkowitego węgla organicznego.

Okresowe (raz na rok) pomiary emisji LZO do powietrza prowadzi się, jeżeli z jednego komina są wprowadzane do powietrza LZO w ilości średnio do 10 kg/h w przeliczeniu na emisję całkowitego węgla organicznego. Wielkość średniej emisji LZO w przeliczeniu na emisję całkowitego węgla organicznego ustala się na podstawie wyników okresowych pomiarów emisji lub na podstawie bilansu masy LZO zużywanych w każdym kolejnym okresie dwunastomiesięcznym.

Zgodnie z § 11 ust. 4 niniejszego rozporządzenia ciągłe i okresowe pomiary emisji LZO wykonuje się:

1. metodą ciągłej detekcji płomieniowo-jonizacyjnej, oznaczając całkowity węgiel organiczny – w przypadku instalacji, dla których określono standard emisyjny S1 [mg/m^3],
2. metodą chromatograficzną lub metodą ciągłej detekcji płomieniowo-jonizacyjnej oznaczając całkowity węgiel organiczny – w przypadku instalacji, dla których określono standard emisyjny S4 [stosunek masy LZO do jednostki produktu lub surowca np. g/kg, g/m^2, kg/m^3] oraz instalacji powlekania nowych pojazdów, których zdolność produkcyjna wymaga zużycia więcej niż 15 Mg LZO w ciągu roku,
3. metodą chromatograficzną – dla LZO klasyfikowanych jako H340, H350, H350i, H360D lub H360F, H341 lub H351 a do dnia 31 maja 2015r. R40, R45, R46, R49, R60 lub R61 i R68 (LZO zakwalifikowane jako substancje o szczególnie szkodliwym działaniu, zgodnie z wyjaśnieniami zawartymi w pkt. 5.2, na str. 13 niniejszego opracowania).

Wymagania w zakresie prowadzenia pomiarów ww. metodami określone są w następujących normach:

1. **PN-EN 13526** *(Emisja ze źródeł stacjonarnych - Oznaczanie stężenia masowego ogólnego węgla organicznego w gazach odlotowych z procesów z zastosowaniem rozpuszczalników - Metoda ciągłego pomiaru z detekcją płomieniowo-jonizacyjną)*. W normie podano warunki pomiarów całkowitego gazowego węgla organicznego (TOC) w postaci gazów lub par emitowanych z procesów z zastosowaniem rozpuszczalników (czyli m.in. z procesów z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych, do których odnosi się *rozporządzenie w sprawie standardów emisyjnych z instalacji* [18]), w zakresie stężeń masowych od około 20 mg/m^3 do 500 mg/m^3. Określono w niej również wymagania dotyczące sprawności przyrządu wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID), łącznie z

procedurami jego kalibracji i użytkowania do pomiarów stężeń masowych całkowitego gazowego węgla organicznego (TOC) w gazach odlotowych, wyrażanego w mg/m^3. Wyniki otrzymane na podstawie normy są wyrażone jako węgiel ogólny w mg/m^3.

2. **PN-EN 13649** *(Emisja ze źródeł stacjonarnych - Oznaczanie stężenia masowego indywidualnych gazowych związków organicznych - Metoda z zastosowaniem węgla aktywnego i desorpcji rozpuszczalnikiem)*. W normie podano procedury pobierania próbek i analizy indywidualnych gazowych LZO w zakresie stężeń masowych od około 0,5 mg/m^3 do 2 000 mg/m^3, pochodzących z procesów z zastosowaniem rozpuszczalników (czyli m.in. z procesów z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych, do których odnosi się *rozporządzenie w sprawie standardów emisyjnych z instalacji* [18]). Wyniki uzyskane na podstawie normy wyraża się w jednostkach stężenia masowego (mg/m^3) poszczególnych gazowych związków organicznych. Zgodnie z normą PN-EN 13649 do wzorcowania chromatografu należy używać materiałów odniesienia tych składników, których występowanie jest spodziewane w badanym procesie. W związku z tym przystępując do oznaczania indywidualnych LZO metodą chromatografii gazowej wskazane jest określenie zakresu substancji, które powinny być oznaczone. Można to zrobić m.in. na podstawie analizy prowadzonego procesu technologicznego i składu używanych mieszanin (kart charakterystyk).

5.4.2. Pomiary emisji całkowitego węgla organicznego (TOC) z procesów spalania lub współspalania odpadów

Zgodnie z § 3 ust. 1 *rozporządzenia w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji* [15], ciągłe i okresowe pomiary emisji do powietrza prowadzi się dla wszystkich instalacji albo urządzeń spalania lub współspalania odpadów, z wyjątkiem instalacji spalających lub współspalających wyłącznie odpady wymienione w § 4. Zgodnie z załącznikiem nr 3 do ww. rozporządzenia pomiary wielkości emisji substancji organicznych w postaci gazów i par wyrażone jako całkowity węgiel organiczny (TOC) prowadzi się w sposób ciągły. Jako metodyka referencyjna została wskazana metoda ciągłej detekcji płomieniowo-jonizacyjnej (FID). Wymagania w zakresie prowadzenia pomiarów stężenia masowego ogólnego węgla organicznego (TOC) powstałego w wyniku spalania w stacjonarnych źródłach emisji, w zakresie od 0 mg/m^3 do 20, określa norma **PN-EN 12619** *(Emisja ze źródeł stacjonarnych - Oznaczanie niskich stężeń masowych ogólnego gazowego węgla organicznego w gazach odlotowych - Metoda ciągłej detekcji płomieniowo-jonizacyjnej)*. Jest ona odpowiednia do oznaczania niskich poziomów stężeń TOC w związkach organicznych, występujących w formie gazowej i w postaci par, w strumieniu gazów odlotowych pochodzących ze spalania lub współspalania odpadów komunalnych i odpadów niebezpiecznych. **Nie zaleca się stosowania niniejszej normy do prowadzenia pomiarów podczas procesów z użyciem rozpuszczalników organicznych.**

5.5. Rozporządzenie E-PRTR

Prowadzący instalacje, obejmujące co najmniej jeden z rodzajów działalności spośród wymienionych w załączniku nr I do *rozporządzenia 166/2006* [8], zgodnie z art. 236b ust. 1 *ustawy – Prawo ochrony środowiska* [10], w terminie do dnia 31 marca roku następującego po danym roku sprawozdawczym, przekazuje do wojewódzkiego inspektora ochrony środowiska sprawozdanie dla danego zakładu, zawierające dane o przekroczeniu obowiązujących wartości progowych dla uwolnień i transferów zanieczyszczeń oraz transferów odpadów, określonych w ww. rozporządzeniu.

Jednym z zanieczyszczeń uwalnianych do powietrza, które podlega zgłoszeniu w przypadku przekroczenia wartości progowej dla uwolnień do powietrza, określonej w załączniku II do *rozporządzenia 166/2006* [8], jest pozycja NMLZO (próg na poziomie 100 000 kg/rok).

W trakcie analizy zakresu instalacji, z których mogą być emitowane NMLZO, pomocne są wytyczne Komisji Europejskiej, dotyczące wdrażania Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (E-PRTR). Wytyczne te zostały przygotowane w celu usprawnienia sprawozdawczości w zakresie raportowania emisji, m. in. poprzez określenie orientacyjnego wykazu zanieczyszczeń właściwych dla poszczególnych branż.

W dodatku IV do wytycznych wskazano rodzaje działalności, których prowadzenie może wiązać się z emisją NMLZO. Zakres wymienionych tam działalności jest bardzo szeroki, począwszy od instalacji, w których używane są rozpuszczalniki organiczne, poprzez instalacje w przemyśle chemicznym, instalacje spalania paliw, czy odlewnie metali żelaznych, aż do oczyszczalni ścieków komunalnych. Pełny wykaz instalacji, z których może wystąpić emisja NMLZO, można znaleźć na stronie internetowej dotyczącej E-PRTR, pod adresem:
http://www.gios.gov.pl/images/dokumenty/prtr/wytyczne_PRTR.pdf

5.6. LZO a opłaty za korzystanie ze środowiska

Zgodnie z *ustawą – Prawo ochrony środowiska* [10] podmioty korzystające ze środowiska zobowiązane są do ponoszenia opłat za korzystanie ze środowiska m.in. za wprowadzanie gazów lub pyłów do powietrza. W drodze *rozporządzenia* w *sprawie opłat za korzystanie ze środowiska* [14] Rada Ministrów określiła m.in. jednostkowe stawki opłat za gazy lub pyły wprowadzane do powietrza. Stawki te podlegają każdego roku podwyższeniu w stopniu odpowiadającym średniorocznemu wskaźnikowi cen towarów i usług konsumpcyjnych ogółem, ogłaszanemu przez Prezesa GUS, a wysokość stawek opłat na rok następny jest ogłaszana przez Ministra Środowiska w drodze obwieszczenia, nie później niż do dnia 31 października każdego roku. Stawki na rok 2016 zostały ogłoszone w *rozporządzeniu w sprawie opłat za korzystanie ze środowiska*[14].

Na liście substancji, za które ponosi się opłaty (załącznik nr 1 tabela A poz. 57) zostały ujęte „substancje organiczne" rozumiane jako substancje organiczne w postaci gazów i par, w tym LZO, w przeliczeniu na całkowity węgiel organiczny oznaczony metodą ciągłej detekcji

płomieniowo-jonizacyjnej. Pozycja ta i określona w niej stawka opłaty dotyczy tylko instalacji spalania i współspalania odpadów oraz instalacji, w których stosowane są rozpuszczalniki organiczne, objętych standardami emisyjnymi.

Substancje zaliczane do grupy NMLZO znajdują się także na innych pozycjach tabeli A *rozporządzenia* w *sprawie opłat za korzystanie ze środowiska* [14]:

1. poz. 1 – akrylonitryl,
2. poz. 2 - aldehydy alifatyczne i ich pochodne,
3. poz. 3 - aldehydy pierścieniowe, aromatyczne i ich pochodne,
4. poz. 4 - alkohole alifatyczne i ich pochodne,
5. poz. 5 - alkohole pierścieniowe, aromatyczne i ich pochodne,
6. poz. 6 - aminy i ich pochodne,
7. poz. 10 - benzen,
8. poz. 14 - chlorek winylu,
9. poz. 20 - tetrachlorek węgla,
10. poz. 24 - etery i ich pochodne,
11. poz. 29 - ketony i ich pochodne,
12. poz. 32 - kwasy organiczne, ich związki i pochodne*,
13. poz. 39 - organiczne pochodne związków siarki,
14. poz. 61 - 1,1,1-trójchloroetan,
15. poz. 62 - węglowodory alifatyczne i ich pochodne*,
16. poz. 63 - węglowodory pierścieniowe, aromatyczne i ich pochodne*,
17. poz. 65 - związki azowe, azoksy, nitrowe i nitrozowe,
18. poz. 66 - związki heterocykliczne,
19. poz. 67 - związki izocykliczne.

* z wyjątkiem wymienionych w innych pozycjach rozporządzenia w sprawie opłat za korzystanie ze środowiska [14].

Należy pamiętać, że ww. grupy substancji mogą obejmować LZO, ale nie można jednoznacznie stwierdzić, że wszystkie związki należące do poszczególnych grup są LZO.

6. BILANSOWANIE EMISJI LZO

6.1. Metody bilansowania emisji LZO

Emisje LZO można bilansować na podstawie następujących metod:

1. pomiarów stężeń całkowitego węgla organicznego lub pomiarów indywidualnych substancji organicznych kwalifikowanych jako LZO,
2. bilansu masy – uwzględniającego masę LZO wprowadzoną do instalacji w okresie roku, oraz m.in. masę LZO: odzyskaną z instalacji w celu ich wtórnego użycia, zawartą w produktach o wartości handlowej, zawartą w odpadach, ściekach, zatrzymaną w urządzeniach ograniczających wielkość emisji LZO,
3. wskaźników emisji NMLZO dla poszczególnych procesów.

W związku z problemami z pozyskiwaniem danych niezbędnych do wyznaczenia wiarygodnych wskaźników emisji dla NMLZO odniesionych do danego procesu, w niniejszym materiale skoncentrowano się na metodach przedstawionych w punktach 1 i 2. Natomiast poniżej podano linki do stron krajowych i zagranicznych, na których można znaleźć informacje o wskaźnikach emisji dla zanieczyszczeń (w tym NMLZO), wykorzystywane przy bilansowaniu emisji krajowej:

- http://www.kobize.pl/uploads/materialy/materialy_do_pobrania/krajowa_inwentaryzacja_emisji/IIR_Poland_2015_Zalaczniki.pdf
- http://www.eea.europa.eu/themes/air/emep-eea-air-pollutant-emission-inventory-guidebook/emep/folder_summary_view?b_start:int=0&-C=
- http://apef-library.fi/

Emisje LZO można określać na kilka sposobów, biorąc pod uwagę m.in. rodzaj prowadzonego procesu, skład zużytych rozpuszczalników organicznych (określany na podstawie kart charakterystyk) lub korzystając z wyników pomiarów. Przepisy nie zobowiązują podmiotów do bilansowania wielkości rocznej emisji LZO w określony sposób. Podmiot sam decyduje o wyborze metody określania wielkości emisji – jeżeli podmiot zobowiązany jest do prowadzenia pomiarów wielkości emisji LZO i sprawdzania dotrzymywania standardów emisyjnych, roczną wielkość emisji LZO może bilansować na podstawie tych wyników pomiarów, jak również na podstawie bilansu masy.

Często, korzystając z metody bilansu masowego podmioty zakładają uproszczenie, że emisja LZO w ciągu roku odpowiada zużyciu LZO w tym okresie. W ten sposób przyjmuje się maksymalną możliwą emisję zakładając, że 100% LZO wprowadzonego do instalacji w ciągu roku zostało wyemitowane do powietrza. Takie podejście jest wynikiem braku danych, które pozwalałyby na określenie ubytków LZO w ramach prowadzonych procesów. W celu prawidłowego zbilansowania emisji LZO, wskazane byłoby prześledzenie całego procesu technologicznego i np. w procesie malowania uwzględnianie zarówno emisji podczas przygotowania powierzchni, nakładania farby, jak i czyszczenia urządzeń po procesie, a także określenie ubytków ilości LZO, które nie są emitowane do powietrza.

Bilans masowy można zastosować w sytuacji, jeżeli są to procesy, w których zużywane są mieszaniny zawierające rozpuszczalniki organiczne (np. powlekanie, drukowanie, czyszczenie, impregnowanie, wytłaczanie oleju roślinnego lub tłuszczu zwierzęcego, laminowanie). Na podstawie ilości zużytych mieszanin i ich składu określanego m.in. w oparciu o karty charakterystyk można określić emisję LZO.

W dalszej części materiału przedstawimy przykłady związane z bilansowaniem emisji zarówno na podstawie wyników pomiarów, jak i kart charakterystyk mieszanin i substancji zużywanych w procesach z wykorzystaniem LZO.

6.2. Ustalanie wielkości emisji LZO na podstawie kart charakterystyk

Dostawca substancji lub mieszaniny, zgodnie z art. 31 *rozporządzenia REACH* [9], jest zobowiązany w określonych przypadkach do dostarczenia odbiorcy substancji lub mieszanin karty charakterystyki sporządzonej zgodnie z załącznikiem II (m.in. w przypadku jeżeli substancja lub mieszanina spełniają kryteria klasyfikujące je jako niebezpieczne). Przepisy tego rozporządzenia określają również przypadki, w których dostawca dostarcza odbiorcy na jego żądanie kartę charakterystyki, jeżeli mieszanina nie spełnia kryteriów kwalifikujących ją jako niebezpieczną.

W karcie charakterystyki zawarte są m.in. informacje identyfikujące poszczególne składniki mieszaniny. Załącznik II *rozporządzenia REACH* [9], zmieniony *rozporządzeniem Komisji Europejskiej Nr 453/2010* (zastąpiony na mocy art. 1 rozporządzenia 453/2010 od 1 grudnia 2010 r. przez załącznik I, a od 1 czerwca 2015 r. przez załącznik II tego rozporządzenia), stanowi, że w karcie charakterystyki nie jest konieczne podawanie pełnego składu (rodzaju składników i ich stężeń), chociaż ogólny opis składników i ich stężeń może być przydatny. Natomiast w przypadku substancji zaklasyfikowanych jako niebezpieczne, rozporządzenie wymaga wskazania stężeń lub zakresu stężeń tych substancji w mieszaninie.

Na podstawie definicji z *dyrektywy 1999/45* [4], do której odwołuje się *rozporządzenie REACH* [9], LZO można zakwalifikować do substancji i mieszanin niebezpiecznych, które w przypadku przeniknięcia do środowiska mogą stanowić lub stanowią natychmiastowe lub opóźnione zagrożenie dla jednego lub więcej elementów środowiska. W tej sytuacji w kartach charakterystyk dla mieszanin zawierających LZO powinny być podane stężenia poszczególnych substancji (lub zakres stężeń) wchodzących w ich skład. Informacje te dostawcy substancji zawierających LZO określają w pkt 3 karty charakterystyki. Istotne informacje mogą być zawarte również w pkt 8 karty charakterystyki *Kontrola narażenia/Środki ochrony indywidualnej*, gdzie m.in. wymieniane są substancje z tej mieszaniny, dla których określone zostały wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń w środowisku pracy.

Ustalając wielkości emisji na podstawie kart charakterystyk niezbędne jest wykonanie kilku podstawowych czynności:

- ✓ zapoznanie się z technologią produkcji,
- ✓ zapoznanie się ze stosowanymi materiałami lub surowcami oraz określenie, przy wykorzystaniu kart charakterystyk, wchodzących w ich skład substancji klasyfikowanych jako LZO,
- ✓ sprawdzenie, które z tych substancji mogą być emitowane z procesu technologicznego do powietrza,
- ✓ w przypadku mieszanin, w kartach charakterystyk zawartość poszczególnych składników podawana jest w przedziałach stężeń o pewnych rozpiętościach. W związku z tym można przyjąć, że składniki, które występują w największym stężeniu przyjmujemy jako wartość górnego przedziału, a pozostałe składniki sumujemy tak, aby całość stanowiła 100% zawartości LZO w produkcie. Można również sprawdzić, które z substancji stosowanych

w procesie znajdują się na liście określonej w *rozporządzeniu w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu* [16] i dla nich przyjąć maksymalne wartości z przedziałów procentowych.

Należy pamiętać, że suma zawartości poszczególnych składników nie może przekroczyć 100 %.

Sposób bilansowania emisji przy założeniu, że emisja LZO równa się ilości zużywanego LZO w danym okresie

Przykład I

Obliczanie rocznej wielkości emisji LZO z procesu malowania powierzchni, na podstawie zużycia farby i zawartości LZO w farbie:

1. Roczne zużycie farby do procesu malowania: 9 300 kg/rok
2. Zawartość LZO w farbie: 50 %

Emisja LZO = 9 300 kg/rok x 0,5 = 4 650 kg/rok

Przykład II

Obliczanie rocznej wielkości emisji LZO z instalacji, w której prowadzony jest proces malowania powierzchni, na podstawie ilości LZO zużytych w procesie i czasu trwania procesu:

1. Zużycie LZO: 2 kg/h
2. Czas pracy instalacji w roku (prowadzenia procesu malowania): 3 000 h

Emisja LZO = 2 kg/h x 3 000 h = 6 000 kg/rok

Przykład III

W procesach prowadzonych w zakładzie zużywa się:

1. 10 000 litrów acetonu oraz
2. 100 000 litrów mieszaniny, w skład której wchodzi jeden związek zaliczany do NMLZO – aceton, stanowiący 12% mieszaniny

Aceton jest LZO, jego prężność pary w temp. 20°C wynosi 0,1 kPa, czyli powyżej progu 0,01 kPa.

Zawartość acetonu (NMLZO) w mieszaninie: 100 000 l x 0,12 = 12 000 l

Gęstość acetonu = 0,792 g/cm^3 = 0,792 kg/l

Przeliczenie zużycia acetonu wyrażonego w jednostce objętości [l] na jednostkę masy [kg]:

1. 10 000 l x 0,792 kg/l = 7 920 kg
2. 12 000 l x 0,792 kg/l = 9 504 kg

Emisja LZO (acetonu) = 7 920 + 9 504 = 17 424 kg/rok

Przykład IV

Obliczanie rocznej wielkości emisji LZO z instalacji, w której prowadzony jest proces klejenia, na podstawie zużycia spoiwa, zawartości LZO w spoiwie i czasu trwania procesu:

1. Zużycie kleju: 20 kg/h

2. Zawartość LZO w spoiwie: 60%
3. Zużycie LZO: 20 kg/h x 0,6 = 12 kg/h
4. Czas pracy instalacji w roku (prowadzenia procesu klejenia): 5 000 h

Emisja LZO = 12 kg/h x 5 000 h/rok = 60 000 kg/rok

6.3. Ustalanie wielkości emisji LZO na podstawie pomiarów stężenia całkowitego węgla organicznego

W przypadku prowadzenia procesów z zastosowaniem rozpuszczalników organicznych i wykonywania pomiarów stężenia całkowitego węgla organicznego (TOC), w celu ustalenia ilości LZO w gazach odlotowych, należy określić rodzaje i udział procentowy indywidualnych związków organicznych, które wchodzą w skład stosowanych mieszanin, np. na podstawie kart charakterystyk. W pierwszym kroku należy ustalić, które substancje będące w składzie mieszaniny są LZO, czyli spełniają kryterium prężności pary większej niż 0,01 kPa w temp. 20°C.

Dysponując wynikiem pomiaru stężenia całkowitego węgla organicznego [mg/m^3], strumieniem objętości gazów odlotowych [m^3/h], czasem pracy źródła w okresie sprawozdawczym [h] oraz znając skład i udział procentowy (określany na podstawie kart charakterystyk) poszczególnych substancji będących LZO wchodzących w skład stosowanej mieszaniny, można dokonać przeliczenia i ustalić ilość LZO emitowanych do powietrza.

W tym celu niezbędne jest określenie dla każdej substancji będącej LZO:

1) stosunku całkowitej masy cząsteczkowej tej substancji do masy cząsteczkowej atomów węgla w tej substancji,
2) jej procentowego udziału **w całkowitej ilości zużytego LZO.**

Emisję LZO określa się na podstawie wzoru:

$$\mathbf{E_{LZO} = t \cdot V \cdot C \cdot \left(\frac{Pa}{100} \cdot Z_a + \cdots + \frac{Pn}{100} \cdot Z_n\right) \cdot 10^{-6}} \quad \textbf{[kg/rok]} \qquad \textbf{wzór [1]}$$

gdzie:

t – czas pracy instalacji w ciągu roku [h/rok]

V – strumień objętości gazów odlotowych[m^3/h]

C – stężenie całkowitego węgla organicznego [mg/m^3]

$P_{a...n}$ – udział procentowy danej substancji w całkowitej ilości zużytego LZO [%]

$Z_{a...n}$ – współczynnik określający stosunek całkowitej masy cząsteczkowej danej substancji do masy cząsteczkowej atomów węgla w tej substancji

Określenie udziału procentowego danej substancji w całkowitej ilości zużytego LZO ($P_{a...n}$):

Zakładając przypadek, że używana mieszanina zawierająca 20% LZO jest wieloskładnikowa, a z kart charakterystyk wynika, że w składzie są trzy substancje (a, b, c) będące LZO, które stanowią:

a – 2% masy tej mieszaniny,

b – 8% masy tej mieszaniny,

c – 10% masy tej mieszaniny,

procentowy udział danej substancji w całkowitej masie LZO w tej mieszaninie stanowi:

P_a – 10% masy całkowitej ilości zużytego LZO,

P_b – 40% masy całkowitej ilości zużytego LZO,

P_c – 50% masy całkowitej ilości zużytego LZO.

Określenie stosunku całkowitej masy cząsteczkowej substancji do masy cząsteczkowej atomów węgla w tej substancji ($Z_{a...n}$):

$$Z_{a...n} = \frac{M_{a...n}}{M_C} \quad \textbf{wzór [2]}$$

gdzie:

$M_{a...n}$ – masa cząsteczkowa danej substancji

M_C – masa cząsteczkowa atomów węgla w danej substancji

W przypadku niektórych mieszanin w karcie charakterystyki tej mieszaniny nie zawsze podany jest udział procentowy konkretnych substancji wchodzących w jej skład. Czasem zdefiniowany jest udział procentowy składnika będącego mieszaniną substancji (np. farbasolu – będącego mieszaniną węglowodorów aromatycznych - C_9). W takim przypadku można założyć pewne uproszczenie i przyjąć do obliczeń współczynnik Z dla całej grupy substancji w tym składniku, jako uśrednioną wartość (średnia arytmetyczna) współczynników Z dla przedstawicieli tej grupy. I tak np. dla:

1. grupy węglowodorów aromatycznych (toluen, etylobenzen, ksylen, mezytylen) można przyjąć wartość Z = 1,10;

Nazwa	Wzór strukturalny	Masa cząsteczkowa węgla [M_C]	Masa cząsteczkowa substancji [$M_{a...n}$]	$Z_{a...n}$
toluen	C_7H_8	84	92	1,09
etylobenzen	C_8H_{10}	96	106	1,10
ksylen	C_8H_{10}	96	106	1,10
mezytylen	C_9H_{12}	108	120	1,11
średnia				1,10

2. farbasolu (węglowodory aromatyczne - C_9: trimetylobenzen, etylotoluen) można przyjąć wartość Z = 1,11;

Nazwa	Wzór strukturalny	Masa cząsteczkowa węgla [M_C]	Masa cząsteczkowa substancji [$M_{a...n}$]	$Z_{a...n}$

trimetylobenzen	C_9H_{12}	108	120	1,11
etylotoluen	C_9H_{12}	108	120	1,11
średnia				1,11

3. solwentu nafty (węglowodory lekkie aromatyczne: benzen, toluen, ksylen) można przyjąć wartość Z = 1,09.

Nazwa	Wzór strukturalny	Masa cząsteczkowa węgla [M_C]	Masa cząsteczkowa substancji [$M_{a...n}$]	$Z_{a...n}$
benzen	C_6H_6	72	78	1,08
toluen	C_7H_8	84	92	1,09
ksylen	C_8H_{10}	96	106	1,10
średnia				1,09

Przykłady bilansowania emisji LZO na podstawie wyników pomiarów całkowitego węgla organicznego i składu mieszanin

Przykład I

Jako rozpuszczalnik stosowany jest etanol będący LZO.

Nazwa LZO	Wzór strukturalny	Masa cząsteczkowa węgla [M_C]	Masa cząsteczkowa substancji [$M_{a...n}$]	$Z_{a...n}$
etanol	C_2H_6O	24	46	1,92

Wynik pomiaru na analizatorze płomieniowo-jonizacyjnym (FID) stężenia całkowitego węgla organicznego wynosi: 20 mgC/m^3

Strumień objętości gazów odlotowych: 18 000 m^3/h

Liczba godzin produkcji: 2 200 h/rok

Korzystając ze wzoru [1] dla przypadku, gdy jako rozpuszczalnik stosowana jest mieszanina zawierająca w składzie jeden LZO

$$\mathbf{E_{LZO} = t \cdot V \cdot C \cdot Z_a} \qquad \mathbf{[kg/rok]}$$

E_{LZO} = 2 200 h/rok x 18 000 m^3/h x 20 mgC/m^3 x 1,92 x 10^{-6}= 1 520,64 kg/rok

Przykład II

Na podstawie karty charakterystyki, ustalono że w składzie stosowanego w procesie rozpuszczalnika są dwie substancje będące lotnymi związkami organicznymi, a mianowicie:

1. **toluen** stanowiący 70% całkowitego LZO
2. **aceton** stanowiący 30% całkowitego LZO

Nazwa	Wzór strukturalny	Masa cząsteczkowa węgla [M_C]	Masa cząsteczkowa substancji [$M_{a...n}$]	$Z_{a...n}$
toluen	$C_6H_5CH_3$	84	92	1,09
aceton	CH_3COCH_3	36	58	1,61

Wynik pomiaru wykonanego analizatorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) stężenia całkowitego węgla organicznego wynosi: 20 mgC/m^3

Strumień objętości gazów odlotowych: 18 000 m^3/h

Liczba godzin produkcji: 2 200 h/rok

Korzystając ze wzoru [1] dla przypadku, gdy jako rozpuszczalnik stosowana jest mieszanina zawierająca w składzie dwa LZO:

$\mathbf{E_{LZO}}$ = 2 200 h/rok x 18 000 m^3/h x 20 mgC/m^3 x (0,7x1,09 + 0,3x1,61) x 10^{-6} = 986,832 kg/rok

6.4. Ustalanie wielkości emisji LZO na podstawie stężeń indywidualnych LZO

Innym sposobem określania emisji LZO jest pomiar metodą chromatografii gazowej i oznaczenie emitowanych indywidualnych substancji będących LZO. Wykorzystanie tej metody w celu zbilansowania emisji LZO jest możliwe **dla instalacji spalania i współspalania odpadów**, dla których zbilansowanie emisji LZO na podstawie pomiaru całkowitego węgla organicznego wymagałoby od prowadzących te instalacje znajomości składu odpadów wprowadzanych do procesu pod kątem zawartości w nich LZO. Należy jednak podkreślić, że w przypadku procesu spalania i współspalania odpadów nie jest możliwe ustalenie składu chemicznego spalanych odpadów.

W przypadku prowadzenia **procesów z zastosowaniem rozpuszczalników organicznych**, przystępując do wykonania takich pomiarów, należy zapoznać się z technologią produkcji oraz stosowanymi materiałami lub surowcami, aby określić rodzaje substancji, które mogą wystąpić w emisji i mogą zostać zaklasyfikowane do LZO.

W przypadku przeprowadzania tego rodzaju pomiarów należy również zwrócić uwagę, że właściwe wykorzystanie wyników pomiarów okresowych do celów bilansowania emisji wymaga przeprowadzenia szczegółowej analizy pod kątem ustalenia reprezentatywności poszczególnych wyników dla różnych stanów, czy wariantów pracy instalacji – z uwzględnieniem zmienności zarówno obciążenia i wydajności pracy instalacji, jak również ilości, rodzajów i parametrów materiałów lub surowców stosowanych w instalacji w okresie objętym bilansem. Biorąc pod uwagę zależność wielkości emisji od wielu czynników i związaną z tym jej zmienność, należy stwierdzić, że im większą liczbą wyników pomiarów dla danego źródła emisji dysponuje podmiot, tym uzyskuje lepszą zgodność wyników obliczeń z emisją

rzeczywistą z tego źródła. Natomiast jednokrotny pomiar wielkości emisji nie powinien być podstawą bilansu emisji, jeżeli nie można założyć pełnej stabilności procesu i niezmienności parametrów warunkujących wielkość emisji dotyczących np. pracy instalacji, czy ilości i rodzajów stosowanych materiałów lub surowców. Im większy materiał pomiarowy uwzględnia się przy obliczaniu wskaźników emisji, tym lepiej obrazują one rzeczywistą emisję substancji do powietrza.

Również norma PN-EN-13649 zaleca w trakcie pobierania próbki uwzględnianie charakteru procesu prowadzonego w zakładzie. Norma zaleca również w miarę możliwości pobieranie próbki podczas niezmiennych warunków operacyjnych zakładu.

Dysponując wynikami pomiarów wielkości emisji w postaci stężeń indywidualnych LZO, można dla każdego związku określić emisję roczną jako iloczyn otrzymanego stężenia [mg/m^3], strumienia objętości gazów odlotowych [m^3/h] i czasu prowadzenia procesu w danym roku [h]. Należy pamiętać o właściwym przeliczeniu jednostek, gdyż emisja roczna ma być określona w kg/rok. W celu przedstawienia rocznej emisji NMLZO, jaka wystąpiła w wyniku przeprowadzenia danego procesu, należy zsumować wielkości emisji poszczególnych LZO.

Na podstawie indywidualnych stężeń LZO można również określić emisje NMLZO z procesów termicznego przekształcania odpadów (spalanie lub współspalanie odpadów). Pomiar należy wykonać metodą z zastosowaniem węgla aktywnego, desorpcji rozpuszczalnikiem i oznaczania na chromatografie gazowym. Należy przy tym zwrócić uwagę, aby pomiar był wykonywany podczas stabilnej pracy instalacji, przy jej nominalnym obciążeniu. Żeby mieć rozeznanie co do składu spalin wstępnie powinno się wykonać pomiar orientacyjny.

Przykład bilansowania emisji LZO na podstawie wyników pomiarów stężeń indywidualnych LZO

Przykład I

Jako rozpuszczalnik stosowana jest substancja zawierająca w swoim składzie dwa związki będące LZO – aceton i toluen.

Wyniki pomiarów wykonanych za pomocą metody z zastosowaniem węgla aktywnego – oznaczanie stężeń masowych indywidualnych związków organicznych metodą chromatografii gazowej:

1. **toluen** - stężenie 20 mg/m^3
2. **aceton** - stężenie 8,5 mg/m^3

Strumień objętości gazów odlotowych: 18 000 m^3/h

Liczba godzin produkcji: 2 200 h/rok

Korzystając ze wzoru:

$$\mathbf{E_{LZO} = t \cdot V \cdot (C_a + \cdots + C_n) \cdot 10^{-6}} \qquad \textbf{[kg/rok]} \qquad \textbf{wzór [3]}$$

gdzie:

t – czas pracy instalacji w ciągu roku [h/rok]

V – strumień objętości gazów odlotowych [m^3/h]

$\mathbf{C_{a...n}}$ – stężenie substancji, będącej LZO [mg/m^3]

Emisja LZO = 2 200 h/rok x 18 000 m^3/h x (20 + 8,5) mg/m^3 x 10^{-6}= 1 128,6 kg/rok

ZAŁĄCZNIK NR 1 - LISTA NIEKTÓRYCH NMLZO

kolor zielony [●] – związki, bądź grupy związków, których emisji nie należy raportować w pozycji 47 - **Niemetanowe lotne związki organiczne (NMLZO)** począwszy od raportu do Krajowej bazy za rok 2015. Związki te figurują na odrębnych pozycjach wykazu gazów cieplarnianych i innych substancji i ich emisja powinna być przypisana do tych pozycji.

L.p.	Nazwa	Synonimy	Wzór sumaryczny	Numer CAS
1	1,1,1-trichloroetan	trichlorek etylenu, metylochloroform	$C_2H_3Cl_3$	71-55-6
2	1,1,2,2-tetrachloroetan	1,1,2,2-czterochloroetan	$C_2H_2Cl_4$	79-34-5
3	1,1,2-trichloroetan	1,1,2-trójchloroetan	$C_2H_3Cl_3$	79-00-5
4	1,1-dichloroetan	chlorek etylidenu	$C_2H_4Cl_2$	75-34-3
5	1,1-dichloroetylen	1,1-dichloroeten, dichlorek acetylenu	$C_2H_2Cl_2$	75-35-4
6	1,2,3-trichlorobenzen	trichlorobenzen	$C_6H_3Cl_3$	87-61-6
7	1,2,4-trichlorobenzen	trichlorobenzen	$C_6H_3Cl_3$	120-82-1
8	1,3,5-trichlorobenzen	trichlorobenzen	$C_6H_3Cl_3$	108-70-3
9	1,2,3-trimetylobenzen	hemeliten	C_9H_{12}	526-73-8
10	1,2-dichloroetan (EDC)	chlorek etylenu	$C_2H_4Cl_2$	107-06-2
11	1,2-dichloroetylen	1,2-dichloroeten, dichlorek acetylen	$C_2H_2Cl_2$	156-92-2 - izomer cis 156-60-5 - izomer trans 540-59-0 - mieszanina izomerów
12	1,2-dimetyloeten	tran-2-buten	C_4H_8	624-64-6
13	1,4-dioksan	dioksan	$C_4H_8O_2$	123-91-1
14	1-metoksy-2-propanol	1-metylopropan-2-ol	$C_4H_{10}O_2$	107-98-2
15	2,2- dimetylobutan	neoheksan	C_6H_{14}	590-73-8
16	1-buten	1-butylen	C_4H_8	106-98-9
17	2-butoksyetanol	eter monobutylowy glikolu etylenowego, alkohol butoksyetylowy, butyloglikol	$C_6H_{14}O_2$	111-76-2
18	2-etylo-1-heksanol	izooktanol, alkohol izooktylowy, 2-etyloheksan-1-ol	$C_8H_{18}O$	104-76-7

L.p.	Nazwa	Synonimy	Wzór sumaryczny	Numer CAS
19	2-metylo-2-butanol	alkohol amylowy III rz., dimetyloetylokarbinol	$C_5H_{12}O$	75-85-4
20	2-metylobutanol-1	izopentanol, izobutylokarbinol	$C_5H_{12}O$	137-32-6
21	2-metylopentan	izoheksan	C_6H_{14}	107-83-5
22	2-pentanol	metylopropylokarbinol, alkohol n-amylowy II rz.	$C_5H_{12}O$	6032-29-7
23	3-metylobutanol-1	izopentanol, izobutylokarbinol	$C_5H_{12}O$	123-51-3
24	3-metylobutanol-2	metyloizopropylokarbinol, alkohol izoamylowy II rz.	$C_5H_{12}O$	598-75-4
25	3-metylopentan	izoheksan, i-heksan	C_6H_{14}	96-14-0
26	3-pentanol	dimetylokarbinol, alkohol n-amylowy II rz.	$C_5H_{12}O$	584-02-1
27	acetofenon	acetobenzen, metylofenyloketon	C_8H_8O	98-86-2
28	aceton	dimetyloketon, propanon	C_3H_6O	67-64-1
29	acetonitryl	cyjanek metylu, nitryl kwasu octowego	C_2H_3N	75-05-8
30	acetylen	etyn	C_2H_2	74-86-2
31	akroleina	akrylaldehyd, aldehyd akrylowy, aldehyd allilowy, propenal	C_3H_4O	107-02-8
32	akrylonitryl	cyjanek winylu, nitryl kwasu akrylowego	C_3H_3N	107-13-1
33	aldehyd octowy	etanal, acetaldehyd, RE-611, HE-611	C_2H_4O	75-07-0
34	alkohol 2-chloroetylowy	chlorohydryna etylenowa, 2-chloroetnaol	C_2H_5ClO	107-07-3
35	alkohol allilowy	propen-2-ol-1, winylokarbinol	C_3H_6O	107-18-6
36	alkohol benzylowy	fenylometanol	C_7H_8O	100-51-6
37	alkohol dwuacetonowy	4-hydroksy-4-metylo-2-pentanon	$C_6H_{12}O_2$	123-42-2
38	alkohol etoksyetylowy	2-etoksyetanol-1	$C_4H_{10}O_2$	110-80-5
39	alkohol etylowy	etanol, spirytus, HE-170	C_2H_6O	64-17-5
40	alkohol furfurylowy	2-furylometanol	$C_5H_6O_2$	98-00-0

L.p.	Nazwa	Synonimy	Wzór sumaryczny	Numer CAS
41	alkohol izobutylowy	izobutanol, 2-metylopropanol	$C_4H_{10}O$	78-83-1
42	alkohol izopropylowy	izopropanol 2-propanol propan-2-ol	C_3H_8O	67-63-0
43	alkohol metyksyetylowy	eter metylowy glikolu etylenowego, 2-metoksyetanol	$C_3H_8O_2$	109-86-4
44	alkohol n-amylowy I-rz	alkohol n-pentylowy, n-butylokarbinol	$C_5H_{12}O$	71-41-0
45	alkohol n-butylowy	n-butanol, butan-1-ol, RE-610, HE-610	$C_4H_{10}O$	71-36-3
46	alkohol n-propylowy	n-propanol	C_3H_8O	71-23-8
47	anilina	aminobenzen, fenyloamina	C_6H_7N	62-53-3
48	benzen	benzen	C_6H_6	71-43-2
49	bezwodnik octowy	bezwodnik kwasu octowego	$C_4H_6O_3$	108-24-7
50	bromek etylu	bromoetan	C_2H_5Br	74-96-4
51	bromek metylu	bromometan	CH_3Br	74-83-9
52	bromooctan etylu	kwasu bromooctowego ester etylowy	$C_4H_7BrO_2$	105-36-2
53	butadien-1,3	dwuwinyl, erytren	C_4H_6	106-99-0
54	butan	HC-600	C_4H_{10}	106-97-8
55	butyloamina	1-aminobutan	$C_4H_{11}N$	109-73-9
56	chlorek allilu	3-chloro-1-propen	C_3H_5Cl	107-05-1
57	chlorek benzoilu	chlorek kwasu benzoesowego	C_7H_5ClO	98-88-4
58	chlorek benzylu	alfa-chlorotoluen	C_7H_7Cl	100-44-7
59	chlorek etylu	chloroetan	C_2H_5Cl	75-00-3
60	dichlorometan (DCM)	chlorek metylenu, R-30, HCC-30	CH_2Cl_2	75-09-2
61	chlorek winylu	chloroetylen, R-1140, HCC-1140	C_2H_3Cl	75-01-4
62	chlorobenzen	chlorek fenylu	C_6H_5Cl	108-90-7
63	cis-2-buten	cis-butylen	C_4H_8	590-18-1
64	chloromrówczan etylu	chlorowęglan etylu	$C_3H_5ClO_2$	541-41-3
65	chloropren	2-chloropren-1,3	C_4H_5Cl	126-99-8
66	cykloheksan	heksametylen	C_6H_{12}	110-82-7

L.p.	Nazwa	Synonimy	Wzór sumaryczny	Numer CAS
67	cykloheksanol	heksahydrofenol, heksalina	$C_6H_{12}O$	108-93-0
68	cykloheksanon	ketoheksametylen	$C_6H_{10}O$	108-94-1
69	cykloheksyloamina	aminocykloheksan	$C_6H_{13}N$	108-91-8
70	cyklopentan	pentametylen	C_5H_{10}	287-92-3
71	dekalina	dekahydronaftalen	$C_{10}H_{18}$	493-01-6 - izomer cis 493-02-7 - izomer trans 91-17-8 - mieszanina izomerów
72	dichlorodifluorometan	freon 12	CCl_2F_2	75-71-8
73	dichlorofluorometan	freon 21	$CHCl_2F$	75-43-4
74	dichlorotetrafluoroetan	freon 114	$C_2Cl_2F_4$	76-14-2
75	dietyloamina	dietyloamina, DEA	$C_4H_{11}N$	109-89-7
76	dimetyloamina	dwumetyloamina	C_2H_7N	124-40-3
77	dimetylodichlorosilan	dichlorodimetylosilan	$C_2H_6CL_2Si$	75-78-5
78	dimetyloetanolamina	2-(dimetyloamino)etanol	$C_4H_{11}NO$	108-01-0
79	dimetyloformamid	N,N-dimetyloformamid	C_3H_7NO	68-12-2
80	disiarczek dimetylu		$C_2H_6S_2$	624-92-0
81	epichlorohydryna	1-chloro-2,3-epoksypropan	C_3H_5ClO	106-89-8
82	etan		C_2H_6	74-84-0
83	etanoloamina	kolamina, 2-aminoetanol monoetanoloamina	C_2H_7NO	141-43-5
84	etanotiol	merkaptan etylowy	C_2H_6S	75-08-1
85	eten	etylen, R-1150, HC-1150	C_2H_4	74-85-1
86	eter etylowy	eter dietylowy	$C_4H_{10}O$	60-29-7
87	eter metylowy	metoksymetan	C_2H_6O	115-10-6
88	etylenodiamina	1,2-diaminoetan, 1,2 etanodiamina	$C_2H_8N_2$	107-15-3
89	etylobenzen	fenyloetan	C_8H_{10}	100-41-4
90	fenol	hydroksybenzen, kwas karbolowy	C_6H_5OH	108-95-2
91	fluorotrichlorometan	freon 11	CCl_3F	75-69-4
92	formaldehyd	aldehyd mrówkowy, metanal, formalina	CH_2O	50-00-0
93	furfural	aldehyd 2-furylowy	$C_5H_4O_2$	98-01-1

L.p.	Nazwa	Synonimy	Wzór sumaryczny	Numer CAS
94	halotan	2-bromo-2-chloro-1,1,1-trifluoroetan	C_2HBrF_3Cl	151-67-7
95	izobutan	i-butan, HC-600a	C_4H_{10}	75-28-5
96	izopren	2-metylobuta-1,3-dien, 2-metylo-1,3-butadien	C_5H_8	78-79-5
97	izooktan	2,2,4-trimetylopentan	C_8H_{18}	540-84-1
98	kaprolaktam	laktam kwasu 6-aminokapronowego, heksano-6-laktam	$C_6H_{11}NO$	105-60-2
99	kumen	izopropylobenzen	C_9H_{12}	98-82-8
100	kwas akrylowy	kwas propenowy, kwas etylenokarboksylowy	$C_3H_4O_2$	79-10-7
101	kwas mrówkowy	kwas metanowy, kwas wodorokarboksylowy	CH_2O_2	64-18-6
102	kwas octowy	kwas octowy lodowaty, kwas etanokarboksylowy, esencja octowa	$C_2H_4O_2$	64-19-7
103	m-dichlorobenzen	1,3-dichlorobenzen	$C_6H_4Cl_2$	541-73-1
104	metakrylan butylu	2-metylopropenian butylu	$C_8H_{14}O_2$	97-88-1
105	metakrylan metylu	2-metylopropenian metylu	$C_5H_8O_2$	80-62-6
106	metanol	alkohol metylowy, karbinol	CH_3OH	67-56-1
107	metyloamina	metanoamina, R-630, HCN-630	CH_5N	74-89-5
108	metylocykloheksan	heksahydrotoluen	C_7H_{14}	108-87-2
109	metyloetyloketon	butan-2-on, keton metylowo-etylowy, metyloaceton	C_4H_8O	78-93-3
110	metyloizobutyloketon	izobutylometyloketon, 4-metylo-2-pentanon, hekson	$C_6H_{12}O$	108-10-1
111	metylo-n-butyloketon	n-butylometyloketon, heksanon-2	$C_6H_{12}O$	591-78-6
112	mezytylen	1,3,5-trimetylobenzen	C_9H_{12}	108-67-8
113	m-ksylen	1,3-dimetylobenzen	C_8H_{10}	108-38-3
114	mrówczan etylu	ester etylowy kwasu mrówkowego	$C_3H_6O_2$	109-94-4

L.p.	Nazwa	Synonimy	Wzór sumaryczny	Numer CAS
115	m-toluidyna	3-aminotoluen, 3-metyloanilina, 3-amino-1-metylobenzen	C_7H_9N	108-44-1
116	n-heksan	heksan	C_6H_{14}	110-54-3
117	n-heptan	heptan	C_7H_{16}	142-82-5
118	nitrobenzen	olejek mirbanowy, esencja mirbanowa	$C_6H_5NO_2$	98-95-3
119	n-metylopirolidon	1-metylo-2-pirolidon	C_5H_9NO	872-50-4
120	n-pentan	pentan	C_5H_{12}	109-66-0
121	o-chloroanilina	2-chloroanilina, o-aminochlorobenzen	C_6H_6ClN	95-51-2
122	octan 1-metoksy-2-propylu	octan 2-metoksy-1-metyloetylu	$C_6H_{12}O_3$	108-65-6
123	octan 2-etoksyetylu	octan etyloglikolu	$C_4H_{12}O_3$	111-15-9
124	octan butylu	ester n-butylowy kwasu octowego	$C_6H_{12}O_2$	110-19-0
125	octan etylu	ester octowy, ester etylowy kwasu octowego	$C_4H_8O_2$	141-78-6
126	octan metylu	kwasu octowego ester metylowy	$C_3H_6O_2$	79-20-9
127	octan n-amylu	ester amylowy kwasu octowego	$C_7H_{14}O_2$	628-63-7
128	octan n-butylu	ester n-butylowy kwasu octowego	$C_6H_{12}O_2$	123-86-4
129	octan n-propylu	ester propylowy kwasu octowego	$C_5H_{10}O_2$	109-60-4
130	octan winylu	ester winylowy kwasu octowego	$C_4H_6O_2$	108-05-4
131	o-dichlorobenzen	1,2-dichlorobenzen	$C_6H_4Cl_2$	95-50-1
132	o-krezol	2-metylo fenol, 2-hydroksy toluen	C_7H_8O	95-48-7
133	o-ksylen	1,2-dimetylobenzen	C_8H_{10}	95-47-6
134	oktan	n-oktan	C_8H_{18}	111-65-9
135	o-toluidyna	2-aminotoluen, 2-metyloanilina, 2-amino-1-metylobenzen	C_7H_9N	95-53-4
136	p-chlorofenol	1-chloro-4-hydroksybenzen	C_6H_5ClO	106-48-9
137	p-dichlorobenzen	1,4-dichlorobenzen	$C_6H_4Cl_2$	106-46-7
138	pirydyna		C_5H_5N	110-86-1
139	p-ksylen	1,4-dimetylobenzen	C_8H_{10}	106-42-3
140	propan	n-propan, HC-290	C_3H_8	74-98-6

L.p.	Nazwa	Synonimy	Wzór sumaryczny	Numer CAS
141	propylen	Propen, HC-1270	C_3H_6	115-07-1
142	propylobenzen	1-fenylopropan	C_9H_{12}	103-65-1
143	p-toluidyna	4-aminotoluen, 4-metyloanilina, 4-amino-1-metylobenzen	C_7H_9N	106-49-0
144	styren	winylobenzen, fenyloetylen	C_8H_8	100-42-5
145	tetrachlorometan (TCM)	tetrachlorek węgla, R-10	CCl_4	56-23-5
146	tetrachloroetylen (PER)	tetrachloroeten	C_2Cl_4	127-18-4
147	tetrahydrofuran	czterohydrofuran	C_4H_8O	109-99-9
148	tlenek etylenu	oksiran	C_2H_4O	75-21-8
149	tlenek propylenu	1,2-epoksypropan	C_3H_6O	75-56-9
150	toluen	metylobenzen, fenylometan	C_7H_8	108-88-3
151	trichloroetylen	1,1,2 trichloroeten, R-1120, HCC-1120	C_2HCl_3	79-01-6
152	trichlorometan	trójchlorek metylenu, trójchlorek formylu, chloroform, R-20, HCC-20	$CHCl_3$	67-66-3
153	trietyloamina	n,n-dietyloetanoamina	$C_6H_{15}N$	121-44-8
154	trifenylofosfina	trifenylofosfan	$C_{18}H_{15}P$	603-35-0
155	oksym butan-2-onu	2-butanon, oksym	C_4H_9NO	96-29-7
156	propionian butylu	ester butylowy kwasu propionowego	$C_7H_{14}O_2$	590-01-2
157	1-bromopropan	bromek propylu	C_3H_7Br	106-94-5
158	nonan	n-nonan	C_9H_{20}	111-84-2
159	dekan	n-dekan	$C_{10}H_{22}$	124-18-5
160	undekan	n-undekan	$C_{11}H_{24}$	1120-21-4
161	dodekan	n-dodekan	$C_{12}H_{26}$	112-40-3
162	tetraometyloołów		$C_4H_{12}Pb$	75-74-1
163	tetraetylek ołowiu	tetraetyloołów	$C_8H_{20}Pb$	78-00-2
164	nitrotoluen		$C_7H_7NO_2$	99-99-0 - p-nitrotoluen 88-72-2 - o-nitrotoluen 99-08-1 - m-nitrotoluen
165	N,N-dietyloanilina	dietyloanilina	$C_{10}H_{15}N$	91-66-7
166	bromochlorometan		CH_2BrCl	74-97-5
167	dibromodifluorometan	halon-1202	CBr_2F_2	75-61-6
168	chlorofenol		C_6H_5ClO	25167-80-0

L.p.	Nazwa	Synonimy	Wzór sumaryczny	Numer CAS
169	2-metylobutan	Izopentan, R-601a, HC-601a	C_5H_{12}	78-78-4
170	chlorometan	chlorek metylu, R-40, HCC-40	CH_3Cl	74-87-3
171	dichloroacetylen		C_2Cl_2	7572-29-4
172	1,2-dibromoetan	dibromek etylenu, bromek etylenu	$C_2H_4Br_2$	106-93-4
173	1,4-dichlorobut-2-en	1,4-dichlorobutene-2	$C_4H_6Cl_2$	764-41-0
174	2,3-dwumetylobutan	biizopropyl	C_6H_{14}	79-29-8
175	glikol propylenowy	1,2-propanodiol	$C_3H_8O_2$	57-55-6
176	2-metoksy-2-metylopropan	eter metylowo-III- rz.-butylowy	$C_5H_{12}O$	1634-04-4
177	2-etoksy-2-etylopropan	eter etylowo-III- rz.-butylowy	$C_6H_{14}O$	637-92-3
178	octan izopropylu	ester izopropylowy kwasu octowego	$C_5H_{10}O_2$	108-21-4
179	penten-1	amylen	C_5H_{10}	109-67-1
180	penten-2	cis-amylen	C_5H_{10}	627-20-3
181	2-metylobuten-1	2-metylo-butylen-1	C_5H_{10}	563-46-2
182	2-metylobuten-2	2-metylo-butylen-2	C_5H_{10}	513-35-9
183	3-metylobuten-1	3-metylobutylen-1	C_5H_{10}	563-45-1
184	benzo(a)antracen	1,2-benz-antracen	$C_{18}H_{12}$	56-55-3
185	2-metylopropen-1	izobutylen	C_4H_8	115-11-7
186	1-metylo-2-etylobenzen	o-etylotoluen	C_9H_{12}	611-14-3
187	1-metylo-3-etylobenzen	m-etylotoluen	C_9H_{12}	620-14-4
188	1-metylo-4-etylobenzen	p-etylotoluen	C_9H_{12}	622-96-8
189	aldehyd propionowy	propanal	C_3H_6O	123-38-6
190	aldehyd masłowy	butanal	C_4H_8O	123-72-8
191	aldehyd izomasłowy	2-metylopropanal	C_4H_8O	78-84-2
192	aldehyd walerianowy	pentanal	$C_5H_{10}O$	110-62-3
193	aldehyd benzoesowy	formylobenzen, benzaldehyd	C_7H_6O	100-52-7
194	2-metylooktan	dimetyloheptan	C_9H_{20}	3221-61-2
195	1,2,4-trimetylobenzen	pseudokumen	C_9H_{12}	95-63-6
196	kwas masłowy	kwas butanowy	$C_4H_8O_2$	107-92-6
197	kwas propionowy	kwas propanowy	$C_3H_6O_2$	79-09-4
198	kwas walerianowy	kwas pentanowy	$C_5H_{10}O_2$	109-52-4
199	kwas kapronowy	kwas heksanowy	$C_6H_{12}O_2$	142-62-1
200	octan 2-etyloheksylu	octan etyloglikolu	$C_{10}H_{20}O_2$	103-09-3

L.p.	Nazwa	Synonimy	Wzór sumaryczny	Numer CAS
201	n-butylobenzen	butylobenzen	$C_{10}H_{14}$	104-51-8
202	ester etylowy kwasu butylowego	maślan etylu	$C_6H_{12}O_2$	105-54-4
203	propionian etylu	ester etylowy kwasu propionowego	$C_5H_{10}O_2$	105-37-3
204	octan 1-metylopropylu	ester sec-butylowy kwasu octowego	$C_6H_{12}O_2$	105-46-4
205	maślan propylu		$C_7H_{14}O_2$	105-66-8
206	cis-3-metylo-2-heksen		C_7H_{14}	10574-36-5
207	propionian propylu		$C_6H_{12}O_2$	106-36-5
208	bursztynian dimetylu	ester metylowy kwasu bursztynowego	$C_6H_{10}O_4$	106-65-0
209	3,3-dietylopentan		C_9H_{20}	1067-20-5
210	1,2-epoksybutan	etyloksiran	C_4H_8O	106-88-7
211	etyloacetylen		C_4H_6	107-00-6
212	merkaptan propylu	1-propanotiol	C_3H_8S	107-03-9
213	glyoxal	glioksal, etanodial	$C_2H_2O_2$	107-22-2
214	eter chlorometylowo-metylowy	chloro(metoksy)metan	C_2H_5ClO	107-30-2
215	mrówczan metylu	ester metylowy kwasu mrówkowego	$C_2H_4O_2$	107-31-3
216	2,4,4-trimetylo-2-penten	diizobutan	C_8H_{16}	107-40-4
217	2-pentanon	metylo-propylo keton	$C_5H_{10}O$	107-87-9
218	2,4-dimetylopentan		C_7H_{16}	108-08-7
219	2,6-dimetyloheptan-4-on	diizobutyloketon	$C_9H_{18}O$	108-83-8
220	maślan butylu	ester butylowy kwasu butylowego	$C_8H_{16}O_2$	109-21-7
221	1-bromobutan	n-butylu bromek	C_4H_9Br	109-65-9
222	merkaptan n-butylu	butano-1-tiol	$C_4H_{10}S$	109-79-5
223	dimetoksymetan	metylal	$C_3H_8O_2$	109-87-5
224	furan	furfuran	C_4H_4O	110-00-9
225	2-heptanon	keton metylowo-amylowy	$C_7H_{14}O$	110-43-0
226	octan 2-metoksyetylu	octan metyloglikolu	$C_5H_{10}O_3$	110-49-6
227	mrówczan propylu	metanian propylu	$C_4H_8O_2$	110-74-7
228	cykloheksen	1,2,3,4-tetrahydrobenzen	C_6H_{10}	110-83-8
229	2-oktanon	keton metylowo-heksylowy	$C_8H_{16}O$	111-13-7
230	octan-2-butoksyetylu	octan glikolu eteru monobutylo etylenowego	$C_8H_{16}O_3$	112-07-2
231	jodometan	jodek metylu	CH_3I	74-88-4
232	merkaptan metylu	metanotiol	CH_3SH	74-93-1
233	fosgen	tlenochlorek węgla	$COCl_2$	75-44-5

L.p.	Nazwa	Synonimy	Wzór sumaryczny	Numer CAS
234	pentachloroetan	pentalin	C_2HCl_5	76-01-7
235	siarczan dwumetylu	siarczan dimetylu	$C_2H_6O_4S$	77-78-1
236	1-heksanol	alkohol n-heksylowy	$C_6H_{14}O$	111-27-3
237	aldehyd glutarowy	glutaral	$C_5H_8O_2$	111-30-8
238	eter dwupropylowy		$C_6H_{14}O$	111-43-3
239	dioctan glikolu etylenowego		$C_6H_{10}O_4$	111-55-7
240	1-okten		C_8H_{16}	111-66-0
241	1-heptanol	alkohol heptylowy	$C_7H_{16}O$	111-70-6
242	heptanal	heptanaldehyd	$C_7H_{14}O$	111-71-7
243	2-(2-metoksyetoksy)etanol	eter monometylowy glikolu dietylenowego	$C_5H_{12}O_3$	111-77-3
244	glutaran dimetylu		$C_7H_{12}O_4$	1119-40-0
245	octan oktylu		$C_{10}H_{20}O_2$	112-14-1
246	1-dodecen	alfa-dodecene	$C_{12}H_{24}$	112-41-4
247	eikozan	n-ejkozan	$C_{20}H_{42}$	112-95-8
248	1,2,3,4-tetrahydronaftalen	tetralin	$C_{10}H_{12}$	119-64-2
249	cyklopentanon		C_5H_8O	120-92-3
250	2-oktanol	1-metyl-1-pentanol	$C_8H_{18}O$	123-96-6
251	keton etylowo-butylowy	heptan-3-on	$C_7H_{14}O$	106-35-4
252	chlorodifluorometan	freon 22	$CHClF_2$	75-45-6
253	trifluorometan	HFC-23	CHF_3	75-46-7
254	difluorometan	HFC-32	CH_2F_2	75-10-5
255	fluorometan	HFC-41	CH_3F	593-53-3
256	pentafluoroetan	HFC-125	C_2HF_5	354-33-6
257	1,1,2,2-tetrafluoroetan	HFC-134	$C_2H_2F_4$	359-35-3
258	1,1,1,2-tetrafluoroetan	HFC-134a	$C_2H_2F_4$	811-97-2
259	1,1,2-trifluoroetan	HFC-143	$C_2H_3F_3$	430-66-0
260	1,1,1-trifluoroetan	HFC-143a	$C_2H_3F_3$	420-46-2
261	1,2-difluoroetan	HFC-152	$C_2H_4F_2$	624-72-6
262	difluoroetan	HFC-152a	$C_2H_4F_2$	75-37-6
263	fluoroetan	HFC-161	C_2H_5F	353-36-6
264	1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropan	HFC-227ea	C_3HF_7	431-89-0
265	1,1,1,2,2,3-heksafluoropropan	HFC-236cb	$C_3H_2F_6$	677-56-5
266	1,1,1,2,3,3-heksafluoropropan	HFC-236ea	$C_3H_2F_6$	431-63-0
267	1,1,1,3,3,3-heksafluoropropan	HFC-236fa	$C_3H_2F_6$	690-39-1
268	1,1,1,3,3-pentafluoropropan	HFC-245fa	$C_3H_3F_5$	460-73-1

L.p.	Nazwa	Synonimy	Wzór sumaryczny	Numer CAS
269	1,1,2,2,3-pentafluoropropan	HFC-245ca	$C_3H_3F_5$	679-86-7
270	1,1,1,3,3-pentafluorobutan	HFC-365mfc	$C_4H_5F_5$	406-58-6
271	dekafluoropentan	HFC-43-10mee	$C_5H_2F_{10}$	138495-42-8
272	tetrafluorometan	PFC-14, perfluorometan	CF_4	75-73-0
273	1,1,1,2,2,2-heksafluoroetan	PFC-116,perfluoroetan	C_2F_6	76-16-4
274	1,1,1,2,2,3,3,3-oktafluoropropan	PFC-218, perfluoropropan	C_3F_8	76-19-7
275	1,1,2,2,3,3,4,4-oktalfuorocyklobutan	PFC-318, perfluorocyklobutan,	$c\text{-}C_4F_8$	115-25-3
276	1,1,2,2,3,3-heksafluorocyklopropan	perfluorocyklopropan	$c\text{-}C_3F_6$	931-91-9
277	1,1,1,2,2,3,3,4,4,4-dekafluorobutan	PFC-3-1-10, perfluorobutan	C_4F_{10}	355-25-9
278	1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,5-dodekafluoropentan	PFC-4-1-12, perfluoropentan	C_5F_{12}	678-26-2
279	1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-tetradekafluoroheksan	PFC-5-1-14, perfluoroheksan	C_6F_{14}	355-42-0
280	1,1,2,2,3,3,4,4,4a,5,5,6,6,7,7,8,8,8a-oktadekafluorodekahydronaftalen	PFC-9-1-18, erfluorodekalina	$C_{10}F_{18}$	306-94-5
281	trichlorofluorometan	CFC-11	$CFCl_3$	75-69-4
282	dichlorodifluorometan	CFC-12	CF_2Cl_2	75-71-8
283	1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroetan	CFC-113	$C_2F_3Cl_3$	76-13-1
284	1,1,1-trichloro-2,2,2-trifluoroetan	CFC-113a	$C_2F_3Cl_3$	354-58-5
285	1,2-dichloro-1,1,2,2-tetrafluoroetan	CFC-114	$C_2F_4Cl_2$	76-14-2
286	1,1-dichloro-1,2,2,2-tetrafluoroetan	CFC-114a	$C_2F_4Cl_2$	374-07-2
287	chloropentafluoroetan	CFC-115	C_2F_5Cl	76-15-3
288	chlorotrifluorometan	CFC-13	CF_3Cl	75-72-9
289	pentachlorofluoroetan	CFC-111	C_2FCl_5	354-56-3
290	1,1,2,2-tetra chloro-1,1-difluoroetan	CFC-112	$C_2F_2Cl_4$	76-12-0
291	1,1,1,2,2,3,3-heptachloro-3-fluoropropan	CFC-211	C_3FCl_7	422-78-6
292	1,1,1,3,3,3-heksachloro-2,2-difluoropropan	CFC-212	$C_3F_2Cl_6$	3182-26-1
293	1,1,1,3,3-pentachloro-2,2,3-trifluoropropan	CFC-213	$C_3F_3Cl_5$	2354-06-5
294	1,1,1,2-tetrachloro-2,3,3,3-tetrafluoropropan	CFC-214	$C_3F_4Cl_4$	29255-31-0
295	1,1,1,3-tetrachloro-2,2,3,3-tetrafluoropropan	CFC-214cb	$C_3F_4Cl_4$	2268-46-4
296	1,2,2-trichloropentafluoropropan	CFC-215	$C_3F_5Cl_3$	1599-41-3
297	1,2,3-trichloropentafluoropropan	CFC-215ba	$C_3F_5Cl_3$	76-17-5
298	1,1,1-trichloropentafluoropropan	CFC-215cb	$C_3F_5Cl_3$	4259-43-2
299	1,2-dichloro-1,1,2,3,3,3-heksafluoropropan	CFC-216	$C_3F_6Cl_2$	661-97-2

L.p.	Nazwa	Synonimy	Wzór sumaryczny	Numer CAS
300	1-chloro-1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropan	CFC-217	C_3F_7Cl	422-86-6
301	bromochlorodifluorometan	halon-1211	CF_2BrCl	353-59-3
302	bromotrifluorometan	halon-1301	CF_3Br	75-63-8
303	dibromotetrafluoroetan	halon-2402	$C_2F_4Br_2$	124-73-2
304	bromometan	halon-1001	CH_3Br	74-83-9
305	dichlorofluorometan	HCFC-21	$CHFCl_2$	75-43-4
306	chlorodifluorometan	HCFC-22	CHF_2Cl	75-45-6
307	chlorofluorometan	HCFC-31	CH_2FCl	593-70-4
308	1,1,2,2-tetrachloro-1-fluoroetan	HCFC-121	C_2HFCl_4	354-14-3
309	1,1,1,2-tetrachloro-2-fluoroetan	HCFC-121a	C_2HFCl_4	354-11-0
310	1,2,2-trichloro-1,1-difluoroetan	HCFC-122	$C_2HF_2Cl_3$	354-21-2
311	1,1,2-trichloro-1,2-difluoroetan	HCFC-122a	$C_2HF_2Cl_3$	354-15-4
312	1,1,1-trichloro-2,2-difluoroetan	HCFC-122b	$C_2HF_2Cl_3$	354-12-1
313	2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroetan	HCFC-123	$C_2HF_3Cl_2$	306-83-2
314	1,2-dichloro-1,1,2-trifluoroetan	HCFC-123a	$C_2HF_3Cl_2$	354-23-4
315	1,1-dichloro-1,2,2-trifluoroetan	HCFC-123b	$C_2HF_3Cl_2$	812-04-4
316	2-chloro-1,1,1,2-tetrafluoroetan	HCFC-124	C_2HF_4Cl	2837-89-0
317	1-chloro-1,1,2,2-tetrafluoroetan	HCFC-124a	C_2HF_4Cl	354-25-6
318	1,1,2-trichloro-2-fluoroetan	HCFC-131	$C_2H_2FCl_3$	359-28-4
319	1,1,2-trichloro-1-fluoroetan	HCFC-131a	$C_2H_2FCl_3$	811-95-0
320	1,1,1-trichloro-2-fluoroetan	HCFC-131b	$C_2H_2FCl_3$	2366-36-1
321	1,2-dichloro-1,2-difluoroetan	HCFC-132	$C_2H_2F_2Cl_2$	431-06-1
322	1,1-dichloro-2,2-difluoroetan	HCFC-132a	$C_2H_2F_2Cl_2$	471-43-2
323	1,2-dichloro-1,1-difluoroetan	HCFC-132b	$C_2H_2F_2Cl_2$	1649-08-7
324	1,1-dichloro-1,2-difluoroetan	HCFC-132c	$C_2H_2F_2Cl_2$	1842-05-3
325	1-chloro-1,2,2-trifluoroetan	HCFC-133	$C_2H_2F_3Cl$	1330-45-6
326	2-chloro-1,1,1-trifluoroetan	HCFC-133a	$C_2H_2F_3Cl$	75-88-7
327	1-chloro-1,1,2-trifluoroetan	HCFC-133b	$C_2H_2F_3Cl$	421-04-5
328	1,2-dichloro-1-fluoroetan	HCFC-141	$C_2H_3FCl_2$	430-57-9
329	1,1-dichloro-2-fluoroetan	HCFC-141a	$C_2H_3FCl_2$	430-53-5
330	1,1-dichloro-1-fluoroetan	HCFC-141b	$C_2H_3FCl_2$	1717-00-6
331	2-chloro-1,1-difluoroetan	HCFC-142	$C_2H_3F_2Cl$	338-65-8
332	1-chloro-1,2-difluoroetan	HCFC-142a	$C_2H_3F_2Cl$	338-64-7
333	1-chloro-1,1-difluoroetan	HCFC-142b	$C_2H_3F_2Cl$	75-68-3
334	1-chloro-2-fluoroetan	HCFC-151	C_2H_4FCl	762-50-5

L.p.	Nazwa	Synonimy	Wzór sumaryczny	Numer CAS
335	1-chloro-1-fluoroetan	HCFC-151a	C_2H_4FCl	1615-75-4
336	1,1,1,2,2,3-heksachloro-3-fluoropropan	HCFC-221ab	C_3HFCl_6	422-26-4
337	1,1,1,3,3-pentachloro-2,2-difluoropropan	HCFC-222ca	$C_3HF_2Cl_5$	422-49-1
338	1,2,2,3,3-pentachloro-1,1-difluoropropan	HCFC-222aa		422-30-0
339	1,1,1,2-tetrachloro-2,3,3-trifluoropropan	HCFC-223	$C_3HF_3Cl_4$	29470-95-9
340	1,1,3,3-tetrachloro-1,2,2-trifluoropropan	HCFC-223ca	$C_3HF_3Cl_4$	422-52-6
341	1,1,1,3-tetrachloro-2,2,3-trifluoropropan	HCFC-223cb	$C_3HF_3Cl_4$	422-50-4
342	1,3,3-trichloro-1,1,2,2-tetrafluoropropan	HCFC-224ca	$C_3HF_4Cl_3$	422-54-8
343	1,1,3-trichloro-1,2,2,3-tetrafluoropropan	HCFC-224cb	$C_3HF_4Cl_3$	422-53-7
344	1,1,1-trichloro-2,2,3,3-tetrafluoropropan	HCFC-224cc	$C_3HF_4Cl_3$	422-51-7
345	2,2-dichloro-1,1,1,3,3-pentafluoropropan	HCFC-225aa	$C_3HF_5Cl_2$	128903-21-9
346	2,3-dichloro-1,1,1,2,3-pentafluoropropan	HCFC-225ba	$C_3HF_5Cl_2$	422-48-0
347	1,2-dichloro-1,1,2,3,3-pentafluoropropan	HCFC-225bb	$C_3HF_5Cl_2$	422-44-6
348	3,3-dichloro-1,1,1,2,2-pentafluoropropan	HCFC-225ca	$C_3HF_5Cl_2$	422-56-0
349	1,3-dichloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropan	HCFC-225cb	$C_3HF_5Cl_2$	507-55-1
350	1,1-dichloro-1,2,2,3,3-pentafluoropropan	HCFC-225cc	$C_3HF_5Cl_2$	13474-88-9
351	1,2-dichloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropan	HCFC-225da	$C_3HF_5Cl_2$	431-86-7
352	1,3-dichloro-1,1,2,3,3-pentafluoropropan	HCFC-225ea	$C_3HF_5Cl_2$	136013-79-1
353	1,1-dichloro-1,2,3,3,3-pentafluoropropan	HCFC-225eb	$C_3HF_5Cl_2$	111512-56-2
354	2-chloro-1,1,1,3,3,3-heksafluoropropan	HCFC-226da	C_3HF_6Cl	431-87-8
355	1,1,1,2,3-pentachloro-2-fluoropropan	HCFC-231bb	$C_3H_2FCl_5$	421-94-3
356	1,1,1,3-tetrachloro-3,3-difluoropropan	HCFC-232fc	$C_3H_2F_2Cl_4$	460-89-9
357	1,1,1,-trichloro-3,3,3-trifluoropropan	HCFC-233fb	$C_3H_2F_3Cl_3$	7125-83-9
358	1,2-dichloro-1,2,3,3-tetrafluoropropan	HCFC-234db	$C_3H_2F_4Cl_2$	425-94-5
359	1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropan	HCFC-235fa	$C_3H_2F_5Cl$	460-92-4
360	1,1,2,3-tetrachloro-1-fluoropropan	HCFC-241db	$C_3H_3FCl_4$	666-27-3
361	1,3,3-trichloro-1,1-difluoropropan	HCFC-242fa	$C_3H_3F_2Cl_3$	460-63-9
362	1,1-dichloro-1,2,2-trifluoropropan	HCFC-243cc	$C_3H_3F_3Cl_2$	7125-99-7

L.p.	Nazwa	Synonimy	Wzór sumaryczny	Numer CAS
363	2,3-dichloro-1,1,1-trifluoropropan	HCFC-243db	$C_3H_3F_3Cl_2$	338-75-0
364	3,3-dichloro-1,1,1-trifluoropropan	HCFC-243fa	$C_3H_3F_3Cl_2$	460-69-5
365	3-chloro-1,1,2,2-tetrafluoropropan	HCFC-244ca	$C_3H_3F_4Cl$	679-85-6
366	1-chloro-1,1,2,2-tetrafluoropropan	HCFC-244cc	$C_3H_3F_4Cl$	421-75-0
367	1,1,3-trichloro-1-fluoropropan	HCFC-251fb	$C_3H_4FCl_3$	818-99-5
368	1,1,2-trichloro-1-fluoropropan	HCFC-251dc	$C_3H_4FCl_3$	421-41-0
369	1,3-dichloro-1,1-difluoropropan	HCFC-252fb	$C_3H_4F_2Cl_2$	819-00-1
370	3-chloro-1,1,1-trifluoropropan	HCFC-253fb	$C_3H_4F_3Cl$	460-35-5
371	1,1-dichloro-1-fluoropropan	HCFC-261fc	$C_3H_5FCl_2$	7799-56-6
372	1,2-dichloro-2-fluoropropan	HCFC-261ba	$C_3H_5FCl_2$	420-97-3
373	1-chloro-2,2-difluoropropan	HCFC-262ca	$C_3H_5F_2Cl$	420-99-5
374	2-chloro-1,3-difluoropropan	HCFC-262da	$C_3H_5F_2Cl$	102738-79-4
375	1-chloro-1-fluoropropan	HCFC-271fb	C_3H_6FCl	430-55-7
376	2-chloro-2-fluoropropan	HCFC-271ba	C_3H_6FCl	420-44-0

ZAŁĄCZNIK NR 2 - TECHNIKI REDUKCJI EMISJI LZO

Istnieje szereg metod pozwalających na obniżenie stężenia LZO w gazach odlotowych. Właściwa metoda ograniczenia emisji powinna być dobrana do danego procesu technologicznego.

O wyborze danej metody decyduje m.in.:

- rodzaj stosowanych rozpuszczalników,
- stężenie poszczególnych związków organicznych,
- temperatura powietrza,
- strumień objętości gazów odlotowych,
- czas pracy instalacji.

Metody ograniczania emisji można podzielić na:

1. pierwotne:
   - zmiana procesu technologicznego,
   - zastosowanie innych surowców zawierających mniejszą ilość LZO – zastępowanie farb standardowych farbami wodorozcieńczalnymi, powoduje to jednak wydłużenie procesu schnięcia i zmniejszenie odporności powłoki,
   - zmiana organizacji pracy.
2. wtórne: instalacje do oczyszczania gazów odlotowych.

Metody wtórnego ograniczania emisji LZO

1. Adsorpcja na węglu aktywnym

Najtańsza i najbardziej uniwersalna metoda, mająca bardzo szerokie zastosowanie, problemem jest sposób zagospodarowania zużytego węgla aktywnego.

Metoda adsorpcyjna przeznaczona jest do oczyszczania gazów odlotowych z rozpuszczalników organicznych o stosunkowo niskich lub zmiennych w czasie stężeniach. Znajduje ona zastosowanie do obniżenia emisji związków organicznych z procesów suszenia, lakierowania, powlekania itp. Urządzenia redukcyjne tego typu, projektowane i wykonywane są w szerokim zakresie wydajności od 100 do 100 000 [m^3/h] i stężeniach związków organicznych od 0,5 [mg/m^3] do 500 [mg/m^3]. Skuteczność oczyszczania jest wysoka (ok. 90%), w zależności od rodzaju zanieczyszczeń dochodzi nawet do 98%.

2. Spalanie na złożu katalitycznym

Metoda mająca zastosowanie do oczyszczania gazów odlotowych niezawierających związków chlorowcopochodnych.

Rewersyjna metoda katalitycznego oczyszczania gazów, dzięki niskiej energochłonności nadaje się szczególnie do oczyszczania gazów z zanieczyszczeń organicznych emitowanych

przez przemysł do powietrza. Tego typu instalacje przeznaczone są do oczyszczania gazów emitowanych z różnych źródeł np. komory i suszarnie lakiernicze, fabryki mebli i wyrobów z drewna, zakłady chemiczne, spożywcze, budowy jachtów i okrętów, przetwórstwa tworzyw sztucznych, fabryki farmaceutyków, papierosów, materiałów budowlanych, drukarnie itp.
Instalacje typu rewersyjnego stosowane są w zakresie wydajności od 300 do 15 000 [m^3/h] dla stężeń związków organicznych od kilkuset [mg/m^3] do kilku [g/m^3]. Skuteczność oczyszczania, w zależności od rodzaju zanieczyszczeń, dochodzi do 98%. Przy stężeniach związków organicznych powyżej 0,7 [g/m^3] (w przeliczeniu na ksylen) instalacja pracuje w sposób autotermiczny (bez dostarczania energii na ogrzanie reaktora).

3. Adsorpcja na węglu aktywnym, desorpcja ciepłym powietrzem i dopalanie katalityczne

Instalacje do oczyszczania gazów metodą adsorpcyjną z desorpcją i utlenianiem gazów na złożu katalitycznym przeznaczone są do oczyszczania gazów odlotowych z rozpuszczalników organicznych o stosunkowo niskich lub zmiennych w czasie stężeniach. Znajdują one zastosowanie do obniżenia emisji związków organicznych z procesów suszenia, lakierowania, powlekania itp.
Instalacje tego typu stosowane są w szerokim zakresie wydajności od 2 000 do 100 000 [m^3/h] i stężeniach związków organicznych od 30 [mg/m^3] do 500 [mg/m^3]. Skuteczność oczyszczania, w zależności od rodzaju zanieczyszczeń, dochodzi do 98%.

4. Adsorpcja na węglu aktywnym, desorpcja parą wodną i odzysk rozpuszczalnika

Metoda stosowana w przypadku stosunkowo wysokich stężeń rozpuszczalników organicznych (rzędu kilku g/m^3).
Jest to metoda podobna do metody adsorpcji na węglu aktywnym, desorpcji ciepłym powietrzem i dopalaniu katalitycznym, z tą różnicą że zdesorbowana mieszanina zostaje skroplona, następnie oddzielany jest z niej rozpuszczalnik, który zawracany jest do procesu.
Skuteczność metody zależy od parametrów prowadzenia procesu i wynosi ok. 95%.

5. Spalanie termiczne

Gazy odlotowe zawierające LZO kierowane są do trójkomorowego reaktora (dopalacza). W reaktorze tym ma miejsce proces termicznej utylizacji oparów rozpuszczalników, a wytworzone podczas tej reakcji ciepło jest wykorzystywane do podgrzania gazów wlotowych, natomiast jego nadmiar do celów technologicznych. Dzięki wykorzystaniu trójstopniowego procesu dopalania sprawność redukcji zanieczyszczeń wynosi 99%.
Przy niskich stężeniach związków organicznych w gazach odlotowych konieczne jest dostarczenie energii, do czego wykorzystywane jest spalanie gazu ziemnego w palniku gazowym. Do dopalacza mogą być doprowadzane gazy odlotowe o zawartości związków organicznych w przedziale od 2 – 5 g/m^3.

6. Spalanie katalityczno – termiczne

Jest to metoda łącząca w sobie dwie opisane już metody - spalanie na złożu katalitycznym i spalania termiczne.

7. Biofiltr

Jest to metoda skuteczna do unieszkodliwiania odorów oraz związków organicznych. Warunkiem jest odpowiednia temperatura (powyżej 5°C) i wilgotność wypełnienia (od 40 do 70% maksymalnej pojemności wodnej).

Głównym elementem biofiltra jest warstwa porowatego materiału filtracyjnego, zasiedlonego przez mikroorganizmy zdolne do biologicznego rozkładu zanieczyszczeń powietrza. Podczas powolnego przedmuchiwania gazów przez warstwę materiału filtracyjnego zanieczyszczenia są sorbowane, a następnie rozkładane przez mikroorganizmy. Działanie mikroorganizmów prowadzi do regeneracji (samoregeneracji) wypełnienia -sorbentu. Przy sprawnej pracy biofiltra cała ilość pochłoniętych zanieczyszczeń ulega rozkładowi na wypełnieniu urządzenia. Ważnym elementem dla efektywności pracy biofiltra jest właściwy dobór złoża filtracyjnego. Dobry materiał filtracyjny musi być bogato zasiedlony przez mikroorganizmy, mieć dużą powierzchnię właściwą oraz luźną strukturę gwarantującą niskie opory przepływu gazu.

Skuteczność oczyszczania wynosi od 95% do 98%.

<u>Mało popularne</u> metody wtórnego ograniczania emisji LZO

1. Spalanie w pochodniach

Metoda ta polega na spalaniu LZO bezpośrednio w strumieniu palnika gazowego lub olejowego. Uzyskane w ten sposób ciepło może być wykorzystane do celów grzewczych lub technologicznych. Bardzo ważnym elementem jest stosowanie odpowiedniego nadmiaru powietrza w celu całkowitego spalenia LZO. Skuteczność metody wynosi do 99%. Jest to jednak metoda stosunkowo droga.

2. Kondensacja

Podczas schładzania gazu do odpowiednio niskiej temperatury, większość LZO ulega kondensacji. Kondensacja par LZO nie jest jednak rozwiązaniem ekonomicznym, gdy:

- temperatura kondensacji jest niska i musi być stosowany więcej niż jeden stopień chłodzenia,
- podczas kondensacji ma miejsce zestalanie się substancji w postaci stałej,
- gazy chłodzone zawierają duży udział pary wodnej.

3. Absorpcja

Stosując eter polietylenoglikolowy jako absorbent w kolumnie z wypełnieniem strukturalnym w układzie przeciwprądowym, usuwa się gazy odlotowe zawierające LZO. Proces prowadzi się w temperaturze ok. 5°C. Z cieczy poabsorpcyjnej prowadzi się desorpcje. Opary rozpuszczalnika gromadzone są w separatorze i pobierane do dalszej przeróbki, natomiast czysty absorbent zwracany jest do obiegu. Układ taki pozwala na obniżenie emisji o ok. 93%.

4. Separacja membranowa

Metoda ta oparta jest na selektywnej przepuszczalności LZO przez membrany. Membrany wykonane są przeważnie z polidimetylosiloksanu – gumy silikonowej w postaci pustych włókien lub tzw. modułów membranowych. Układy takie najlepiej nadają się do usuwania

zanieczyszczeń ze strumieni stężonych przy zawartości LZO > 1 000 ppm. Koszt separacji wzrasta proporcjonalnie do strumienia objętości gazu, ale jest niezależny od stężenia LZO. Separacja membranowa łączona jest często z kondensacją, co zapewnia skuteczniejszą separację niż zastosowanie jednej metody.

Metody ograniczania emisji całkowitego węgla organicznego w instalacjach do spalania i współspalania odpadów

Inne metody ograniczenia emisji całkowitego węgla organicznego (TOC) stosowane są w przypadku instalacji do spalania lub współspalania odpadów. Główną metodą służącą do ograniczenia emisji tych związków oraz dioksyn i furanów, a także rtęci i innych lotnych metali jest sucha metoda adsorpcji. Realizowana jest ona na kilka sposobów. Najczęściej polega na wtrysku pylistego węgla aktywnego do strumienia spalin, a następnie odpylaniu gazów w filtrze workowym lub ceramicznym. Bardzo często zamiast czystego węgla aktywnego stosowana jest mieszanina węgla aktywnego z wapnem hydratyzowanym (nazwa handlowa sorbalit, sorbacal). Kolejny sposób polega na przepuszczaniu strumienia spalin przez stacjonarny adsorber z węglem aktywnym. Inny sposób to zastosowanie filtrów z ruchomym złożem węgla lub koksu aktywnego. Spaliny przepuszczane są przeciwprądowo (z dołu do góry) w stosunku do złoża sorbentu.